

## PATENT COOPERATION TREATY

From the INTERNATIONAL BUREAU

PCT

NOTIFICATION CONCERNING  
SUBMISSION OR TRANSMITTAL  
OF PRIORITY DOCUMENT

(PCT Administrative Instructions, Section 411)

To:

TOHEI, Masamichi  
Idemitsu Kosan Co., Ltd  
24-4, Anesakikaigan  
Ichihara-shi  
Chiba 299-0107  
JAPON

|  |  |
|--|--|
| Date of mailing (day/month/year)<br>18 December 2000 (18.12.00)      | <b>IMPORTANT NOTIFICATION</b>  |
| Applicant's or agent's file reference<br>CN00043                     |  |
| International application No.<br>PCT/JP00/07276                      | International filing date (day/month/year)<br>19 October 2000 (19.10.00) |
| International publication date (day/month/year)<br>Not yet published | Priority date (day/month/year)<br>27 October 1999 (27.10.99)             |
| Applicant<br>IDEMITSU KOSAN CO., LTD. et al                          |  |

1. The applicant is hereby notified of the date of receipt (except where the letters "NR" appear in the right-hand column) by the International Bureau of the priority document(s) relating to the earlier application(s) indicated below. Unless otherwise indicated by an asterisk appearing next to a date of receipt, or by the letters "NR", in the right-hand column, the priority document concerned was submitted or transmitted to the International Bureau in compliance with Rule 17.1(a) or (b).
2. This updates and replaces any previously issued notification concerning submission or transmittal of priority documents.
3. An **asterisk(\*)** appearing next to a date of receipt, in the right-hand column, denotes a priority document submitted or transmitted to the International Bureau but not in compliance with Rule 17.1(a) or (b). In such a case, **the attention of the applicant is directed** to Rule 17.1(c) which provides that no designated Office may disregard the priority claim concerned before giving the applicant an opportunity, upon entry into the national phase, to furnish the priority document within a time limit which is reasonable under the circumstances.
4. The letters "NR" appearing in the right-hand column denote a priority document which was not received by the International Bureau or which the applicant did not request the receiving Office to prepare and transmit to the International Bureau, as provided by Rule 17.1(a) or (b), respectively. In such a case, **the attention of the applicant is directed** to Rule 17.1(c) which provides that no designated Office may disregard the priority claim concerned before giving the applicant an opportunity, upon entry into the national phase, to furnish the priority document within a time limit which is reasonable under the circumstances.

| <u>Priority date</u>    | <u>Priority application No.</u> | <u>Country or regional Office<br/>or PCT receiving Office</u> | <u>Date of receipt<br/>of priority document</u> |
|-------------------------|---------------------------------|---|---|
| 27 Octo 1999 (27.10.99) | 11/305769                       | JP  | 08 Dece 2000 (08.12.00)                         |
| 03 Apr 2000 (03.04.00)  | 2000/100286                     | JP  | 08 Dece 2000 (08.12.00)                         |
| 19 Apr 2000 (19.04.00)  | 2000/117548                     | JP  | 08 Dece 2000 (08.12.00)                         |
| 25 Apr 2000 (25.04.00)  | 2000/123631                     | JP  | 08 Dece 2000 (08.12.00)                         |

The International Bureau of WIPO  
34, chemin des Colombettes  
1211 Geneva 20, Switzerland

Facsimile No. (41-22) 740.14.35

Authorized officer

Marc Salzman

Telephone No. (41-22) 338.83.38



# PATENT COOPERATION TREATY

From the INTERNATIONAL BUREAU

**PCT**

## NOTICE INFORMING THE APPLICANT OF THE COMMUNICATION OF THE INTERNATIONAL APPLICATION TO THE DESIGNATED OFFICES

(PCT Rule 47.1(c), first sentence)

To:

TOHEI, Masamichi  
Idemitsu Kosan Co., Ltd.  
24-4, Anesakikaigan  
Ichihara-shi  
Chiba 299-0107  
JAPON

Date of mailing (day/month/year)

03 May 2001 (03.05.01)

Applicant's or agent's file reference

CN00043

### IMPORTANT NOTICE

International application No.

PCT/JP00/07276

International filing date (day/month/year)

19 October 2000 (19.10.00)

Priority date (day/month/year)

27 October 1999 (27.10.99)

Applicant

IDEMITSU KOSAN CO., LTD. et al

1. Notice is hereby given that the International Bureau has communicated, as provided in Article 20, the international application to the following designated Offices on the date indicated above as the date of mailing of this Notice:

US

In accordance with Rule 47.1(c), third sentence, those Offices will accept the present Notice as conclusive evidence that the communication of the international application has duly taken place on the date of mailing indicated above and no copy of the international application is required to be furnished by the applicant to the designated Office(s).

2. The following designated Offices have waived the requirement for such a communication at this time:

EP,SG

The communication will be made to those Offices only upon their request. Furthermore, those Offices do not require the applicant to furnish a copy of the international application (Rule 49.1(a-bis)).

3. Enclosed with this Notice is a copy of the international application as published by the International Bureau on

03 May 2001 (03.05.01) under No. WO 01/30494

### REMINDER REGARDING CHAPTER II (Article 31(2)(a) and Rule 54.2)

If the applicant wishes to postpone entry into the national phase until 30 months (or later in some Offices) from the priority date, a **demand for international preliminary examination** must be filed with the competent International Preliminary Examining Authority before the expiration of 19 months from the priority date.

It is the applicant's sole responsibility to monitor the 19-month time limit.

Note that only an applicant who is a national or resident of a PCT Contracting State which is bound by Chapter II has the right to file a demand for international preliminary examination.

### REMINDER REGARDING ENTRY INTO THE NATIONAL PHASE (Article 22 or 39(1))

If the applicant wishes to proceed with the international application in the **national phase**, he must, within 20 months or 30 months, or later in some Offices, perform the acts referred to therein before each designated or elected Office.

For further important information on the time limits and acts to be performed for entering the national phase, see the Annex to Form PCT/IB/301 (Notification of Receipt of Record Copy) and Volume II of the PCT Applicant's Guide.

The International Bureau of WIPO  
34, chemin des Colombettes  
1211 Geneva 20, Switzerland

Facsimile No. (41-22) 740.14.35

Authorized officer

J. Zahra

Telephone No. (41-22) 338.83.38



## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP00/07276

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER  
Int.Cl<sup>7</sup> B01J23/89, 37/02

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)  
Int.Cl<sup>7</sup> B01J21/00-37/36

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched  
Jitsuyo Shinan Koho 1926-1996 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2000  
Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2000 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-2000

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)  
WPI/L

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

| Category* | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages   | Relevant to claim No.              |
|-----------|--|------------------------------------|
| X<br>A    | WO, 199399, A2 (Shell International Research Maatschappij JB.V.)<br>12 November, 1986 (12.11.86),<br>Claims<br>& CA, 1261814, A & DE, 3673548, A<br>& JP, 61-254253, A | 21-28, 31, 33<br>1-22, 29, 30      |
| X<br>A    | EP, 339640, A1 (The Haashiyoo Chem. Co.),<br>18 January, 1990 (18.01.90),<br>Claims<br>& JP, 2-14818, A  | 21-28, 31, 33<br>1-22, 29, 30      |
| X<br>A    | JP, 8-243407, A (JAPAN ENERGY CORPORATION),<br>24 September, 1996 (24.09.96),<br>Claims (Family: none)   | 23-25, 29<br>1-22, 26-28,<br>30-33 |
| A         | EP, 239056, A2 (Phillips Petroleum Company),<br>29 September, 1987 (29.09.87)<br>& US, 4687757, A & JP, 62-221446, A   | 1-33                               |
| A         | JP, 6-106061, A (Chiyoda, Chem. Eng. & Constr. Co., Ltd.),<br>19 April, 1994 (19.04.94) (Family: none)   | 1-33                               |

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C. ☐ See patent family annex.

|  |   |
|--|---|
| <p>* Special categories of cited documents:</p> <p>"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance</p> <p>"E" earlier document but published on or after the international filing date</p> <p>"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)</p> <p>"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means</p> <p>"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed</p> | <p>"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention</p> <p>"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone</p> <p>"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art</p> <p>"&amp;" document member of the same patent family</p> |
|--|---|

Date of the actual completion of the international search  
29 January, 2001 (29.01.01)

Date of mailing of the international search report  
13 February, 2001 (13.02.01)

Name and mailing address of the ISA/  
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.



# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP00/07276

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

| Category* | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages           | Relevant to claim No. |
|-----------|--|-----------------------|
| P,A       | JP, 11-319567, A (Idemitsu Kosan Co., Ltd.),<br>24 November, 1999 (24.11.99) (Family: none)  | 1-33                  |
| A         | US, 4018714, A (Filtrol Corporation),<br>01 September, 1978 (01.09.78)<br>& JP, 53-100185, A | 1-33                  |





## 国際調査報告

(法8条、法施行規則第40、41条)  
[PCT18条、PCT規則43、44]

|                           |   |                         |
|---------------------------|---|-------------------------|
| 出願人又は代理人<br>の書類記号 CN00043 | 今後の手続きについては、国際調査報告の送付通知様式(PCT/ISA/220)及び下記5を参照すること。 |                         |
| 国際出願番号<br>PCT/JP00/07276  | 国際出願日<br>(日.月.年) 19.10.00                           | 優先日<br>(日.月.年) 27.10.99 |
| 出願人(氏名又は名称)<br>出光興産株式会社   |   |                         |

国際調査機関が作成したこの国際調査報告を法施行規則第41条(PCT18条)の規定に従い出願人に送付する。  
この写しは国際事務局にも送付される。

この国際調査報告は、全部で 4 ページである。

☐ この調査報告に引用された先行技術文献の写しも添付されている。

## 1. 国際調査報告の基礎

a. 言語は、下記に示す場合を除くほか、この国際出願がされたものに基づき国際調査を行った。

☐ この国際調査機関に提出された国際出願の翻訳文に基づき国際調査を行った。

b. この国際出願は、ヌクレオチド又はアミノ酸配列を含んでおり、次の配列表に基づき国際調査を行った。

☐ この国際出願に含まれる書面による配列表

☐ この国際出願と共に提出されたフレキシブルディスクによる配列表

☐ 出願後に、この国際調査機関に提出された書面による配列表

☐ 出願後に、この国際調査機関に提出されたフレキシブルディスクによる配列表

☐ 出願後に提出した書面による配列表が出願時における国際出願の開示の範囲を超える事項を含まない旨の陳述書の提出があった。

☐ 書面による配列表に記載した配列とフレキシブルディスクによる配列表に記載した配列が同一である旨の陳述書の提出があった。

2. ☐ 請求の範囲の一部の調査ができない(第I欄参照)。

3. ☐ 発明の単一性が欠如している(第II欄参照)。

4. 発明の名称は ☒ 出願人が提出したものを承認する。

☐ 次に示すように国際調査機関が作成した。

5. 要約は

☐ 出願人が提出したものを承認する。

☒ 第III欄に示されているように、法施行規則第47条(PCT規則38.2(b))の規定により国際調査機関が作成した。出願人は、この国際調査報告の発送の日から1カ月以内にこの国際調査機関に意見を提出することができる。

6. 要約書とともに公表される図は、

第 1 図とする。 ☐ 出願人が示したとおりである。

☐ なし

☒ 出願人は図を示さなかった。

☐ 本図は発明の特徴を一層よく表している。



## 第Ⅲ欄 要約 (第1ページの5の続き)

水溶性の周期律表第4族金属化合物を含む溶液を耐火性無機酸化物に含浸し担持した担体に、周期律表第6族金属化合物及び第8～10族金属化合物をそれぞれ少なくとも一種含む水溶液を担持した後、300℃以下で熱処理してなる炭化水素油の水素化処理触媒。沸点又は分解温度が150℃以上の水溶性有機化合物を予め耐火性無機酸化物担体に担持し、次いで周期律表第4族金属化合物を担持し、さらに周期律表第6族金属化合物及び第8～10族金属化合物を担持する水素化処理触媒の製造方法。沸点又は分解温度が150℃以上の水溶性有機化合物とともに周期律表第4族金属化合物を耐火性無機酸化物担体に担持し、次いで周期律表第6族金属化合物及び第8～10族金属化合物を担持する水素化処理触媒の製造方法。



A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))  
Int. Cl. 7 B01J23/89, 37/02

B. 調査を行った分野  
調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))  
Int. Cl. 7 B01J21/00-37/36

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報 1926-1996年  
日本国公開実用新案公報 1971-2001年  
日本国登録実用新案公報 1994-2001年  
日本国実用新案登録公報 1996-2001年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)  
WPI/L

C. 関連すると認められる文献

| 引用文献の<br>カテゴリー* | 引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示   | 関連する<br>請求の範囲の番号                   |
|-----------------|---|------------------------------------|
| X<br>A          | WO, 199399, A2 (シエル・インターナショナル・リサーチ・マ<br>ーチャッパイ・ベー・ウイ) 12.11月.1986 (12.11.86) 【特許請求<br>の範囲】 & CA, 1261814, A & DE, 3673548, A & JP, 61-254253, A | 21-28, 31, 33<br>1-20, 29, 30      |
| X<br>A          | EP, 339640, A1 (ザ・ハーショー・ケミカル・カンパニー) 18.1月.<br>1990 (18.01.90) 【特許請求の範囲】 & JP, 2-14818, A  | 21-28, 31, 33<br>1-20, 29, 30      |
| X<br>A          | JP, 8-243407, A (株式会社ジャパンエナジー) 24.9月.1996 (24.0<br>9.96) 【特許請求の範囲】 (ファミリーなし)  | 23-25, 29<br>1-22, 26-28,<br>30-33 |

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。

☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

\* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの  
「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの  
「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)  
「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献  
「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献  
「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの  
「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの  
「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの  
「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日 29.01.01

国際調査報告の発送日

13.02.01

国際調査機関の名称及びあて先  
日本国特許庁 (ISA/JP)  
郵便番号 100-8915  
東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)  
繁田 えい子

4G 9342

電話番号 03-3581-1101 内線 3416



| C (続き) . 関連すると認められる文献 |   |                  |
|-----------------------|---|------------------|
| 引用文献の<br>カテゴリー*       | 引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示   | 関連する<br>請求の範囲の番号 |
| A                     | EP, 239056, A2 (フィリップス ピトローリウム カンパニー) 29. 9月. 1987 (29. 09. 87) & US, 4687757, A & JP, 62-221446, A | 1-33             |
| A                     | JP, 6-106061, A (千代田化工建設株式会社) 19. 4月. 1994 (19. 04. 94) (ファミリーなし)                                   | 1-33             |
| P, A                  | JP, 11-319567, A (出光興産株式会社) 24. 11月. 1999 (24. 11. 99) (ファミリーなし)                                    | 1-33             |
| A                     | US, 4018714, A (フィルトロール・コーポレイション) 1. 9月. 1978 (0 1. 09. 78) & JP, 53-100185, A                      | 1-33             |





(19) 世界知的所有権機関  
国際事務局



(43) 国際公開日  
2001年5月3日 (03.05.2001)

PCT

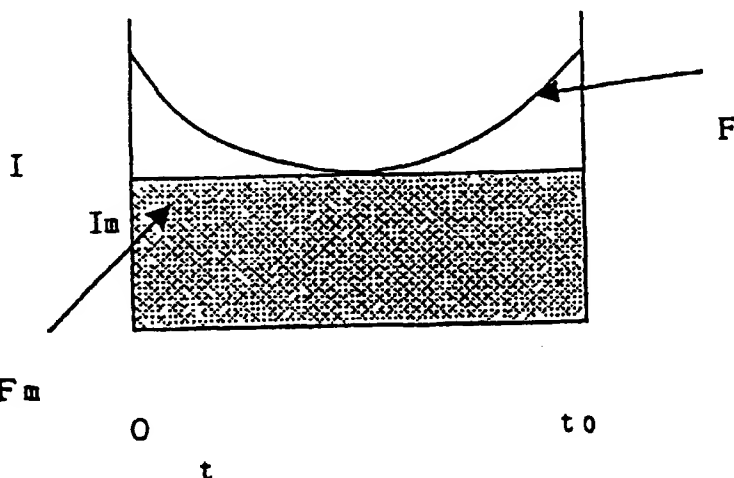
(10) 国際公開番号  
WO 01/30494 A1

- (51) 国際特許分類: B01J 23/89, 37/02 (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 出光興産株式会社 (IDEMITSU KOSAN CO., LTD.) [JP/JP]; 〒100-8321 東京都千代田区丸の内三丁目1番1号 Tokyo (JP).
- (21) 国際出願番号: PCT/JP00/07276 (72) 発明者: および
- (22) 国際出願日: (2000年10月19日 (19.10.2000)) (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 各務成存 (KAGAMI, Narinobu) [JP/JP]. 岩本隆一郎 (IWAMOTO, Ryuichiro) [JP/JP]; 〒299-0293 千葉県袖ヶ浦市上泉1280番地 Chiba (JP).
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ: (74) 代理人: 弁理士 東平正道 (TOHEI, Masamichi); 〒299-0107 千葉県市原市姉崎海岸24番地4 出光興産株式会社内 Chiba (JP).
- 特願平 11/305769 1999年10月27日 (27.10.1999) JP
- 特願平 2000-100286 2000年4月3日 (03.04.2000) JP
- 特願平 2000-117548 2000年4月19日 (19.04.2000) JP
- 特願平 2000-123631 2000年4月25日 (25.04.2000) JP
- (81) 指定国 (国内): SG, US.
- (84) 指定国 (広域): ヨーロッパ特許 (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE).

[続葉有]

(54) Title: HYDROTREATING CATALYST FOR HYDROCARBON OIL, CARRIER FOR THE SAME AND METHOD FOR HYDROTREATING OF HYDROCARBON OIL

(54) 発明の名称: 炭化水素油の水素化処理触媒、その担体及び炭化水素油の水素化処理方法



(57) Abstract: A catalyst for the hydrotreating of a hydrocarbon oil which is produced by a method comprising impregnating a refractory inorganic oxide with a solution containing a compound of a metal belonging to Group 4 of the Periodic Table to form a carrier having the compound carried thereon, preparing a product having the above carrier and, carried thereon, at least one compound of a metal belonging to Group 6 and at least one compound of a metal belonging to Group 8 to 10, and treating the product with heat at a temperature of 300 °C or lower; a method for producing a catalyst for the hydrotreating, characterized in that an aqueous organic compound having a boiling point or decomposition temperature of 150 °C or higher is first

carried on a refractory inorganic oxide, and a compound of a metal belonging to Group 4 of the Periodic Table is carried on the resulting carrier product, and subsequently a compound of a metal belonging to Group 6 and a compound of a metal belonging to Group 8 to 10 are carried on the resulting product; a method for producing a catalyst for the hydrotreating, characterized in that an aqueous organic compound having a boiling point or decomposition temperature of 150 °C or higher and a compound of a metal belonging to Group 4 are carried on a refractory inorganic oxide, and then a compound of a metal belonging to Group 6 and a compound of a metal belonging to Group 8 to 10 are carried on the resulting product.

[続葉有]

WO 01/30494 A1



添付公開書類:  
— 国際調査報告書

2文字コード及び他の略語については、定期発行される各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

---

(57) 要約:

水溶性の周期律表第4族金属化合物を含む溶液を耐火性無機酸化物に含浸し担持した担体に、周期律表第6族金属化合物及び第8～10族金属化合物をそれぞれ少なくとも一種含む水溶液を担持した後、300℃以下で熱処理してなる炭化水素油の水素化処理触媒。沸点又は分解温度が150℃以上の水溶性有機化合物を予め耐火性無機酸化物担体に担持し、次いで周期律表第4族金属化合物を担持し、さらに周期律表第6族金属化合物及び第8～10族金属化合物を担持する水素化処理触媒の製造方法。沸点又は分解温度が150℃以上の水溶性有機化合物とともに周期律表第4族金属化合物を耐火性無機酸化物担体に担持し、次いで周期律表第6族金属化合物及び第8～10族金属化合物を担持する水素化処理触媒の製造方法。

## 明 細 書

炭化水素油の水素化処理触媒、その担体及び炭化水素油の水素化処理方法

### 技術分野

本発明は、炭化水素油の水素化処理触媒及び炭化水素油の水素化処理方法に関し、特に灯軽油留分をはじめとする炭化水素油などの水素化脱硫用触媒、水素化脱窒素用触媒、水素化脱アロマ用触媒として有効な水素化処理触媒及び炭化水素油の水素化処理方法に関する。

更に、本発明は金属化合物担持処理耐火性無機酸化物担体及びその製造方法、並びにその用途に関し、さらに詳しくは主に触媒や吸着剤などとして有用な金属化合物担持処理耐火性無機酸化物担体及びその製造方法、並びにその用途に関する。

### 背景技術

近年、地球規模で環境破壊が極めて深刻な問題となっている。特に、石油類や石炭等の化石燃料の燃焼に伴って発生する窒素酸化物 ( $\text{NO}_x$ ) や硫黄酸化物 ( $\text{SO}_x$ ) を大気中に放出すると、これらが酸性雨や酸性霧となって森林や湖沼等の環境を著しく破壊する。なかでも、 $\text{SO}_x$  が深刻であり、発生後の後処理によってある程度低減できるが、燃料油中の硫黄分を効率よく除去することも重要である。以上のように環境保護の観点から、軽油の硫黄分の品質規制が強化される中、脱硫のより一層優れた活性を有する水素化処理触媒の開発が望まれている。

従来より、軽油の水素化脱硫触媒としては、アルミナ等の耐火性無機酸化物担体にコバルトとモリブデンを担持した触媒が用いられている。その脱硫活性は活性金属であるモリブデンの状態に非常に左右されることが知られており、モリブデンの担持状態を改善するため、ア

ルミナ以外の担体や、アルミナと他の酸化物を複合した担体が検討されている。その中でチタニア成分が脱硫活性を向上させることは知られており、チタンをアルミナに担持する方法、アルミナとチタニアを共沈させる方法がある。

従来より、アルミナ等の耐火性無機酸化物担体にコバルト、ニッケル、モリブデン、タングステン等の活性金属を担持した触媒が用いられている。また、それらの触媒の活性を向上させる目的で、補助的な金属成分としてチタンを使用する方法が提案されている (Applied Catalysis, 63 (1990) 305-317; 特開平6-106061号公報)。しかし、これらの方法では、チタンの担持状態が最適ではなく、触媒性能が十分に改良されているとはいえない。

従来より、耐火性無機酸化物の成型体として、押し出し成型体、球状成型体、ハニカム成形体などがあるが、これら成型体を特に触媒や吸着剤などとして用いる場合、該成型体に活性成分を有する成分やその活性を促進する助触媒効果のある成分、または吸着を促進する成分、さらには担体の性質を制御するための第三成分等を担持する方法が一般的に採用されている。

上記において、反応及び吸着を成型体の外表面だけでなく、成型体の細孔内部まで使用することが非常に重要な因子となる系の場合、反応、吸着に係わる成分を成型体内部まで均一に担持する技術が重要となる。

しかしながら、該成分と担体の相互作用が非常に強い場合、該成分が成型体の外表面のみに担持され、細孔内部にまで均一に担持できないという問題が生じる。

具体的には、耐火性無機酸化物担体に、担体へ添加する金属化合物

を溶液として含浸により担持する場合において、従来では、該金属化合物と耐火性無機酸化物担体との相互作用が強い場合、担体に強く吸着されされること、または急激に加水分解反応等を生じることにより、成型体の外表面にのみに担持され、細孔内部まで均一に担持できないという問題が生じることとなる。

したがって、従来においては、有効成分が耐火性無機酸化物担体の外表面にのみしか担持されず、反応に対する期待された効果を有効に発揮できないだけでなく、さらに、該成型体の外表面にのみ成分が偏積すると、反応物質の細孔内への拡散を妨害するという問題もでてくる。

チタンをアルミナへ担持する方法については、①四塩化チタン水溶液を用いて含浸する方法、②チタニウムイソプロポキシドのイソプロパノール溶液を用いて含浸する方法 (Applied Catalysis, 63 (1990) 305-317)、および③飽和四塩化チタンをガス状に誘導し熱によりアルミナへ化学蒸着させる方法 (特開平6-106061号公報) などが検討されている。

上記のチタンをアルミナに担持する方法、アルミナとチタニアを共沈させる方法いずれの場合でも、活性金属である周期律表第6族及び周期律表第8~10族の金属を担持した後、触媒体を500℃程度の高温で焼成する過程を含んでおり、チタニア上の活性金属の凝集を引き起こす場合があり、触媒活性の低下につながるという問題がある。

さらに、②のケースでは、アルコールを使用するため、プロセスの中でアルコール回収工程が必要となり経済的に不利となる。また、③のケースでは、通常の溶液を用いた含浸法と異なり、ガスとして原料を送り込み、担体を一定の温度に制御したところへ分解担持させるという方法で、温度管理、設備面の管理等、複雑かつ製造設備面で困難が生じると考えられる。さらに、担体上に塩素が担持されてしまうた

め、該耐火性無機酸化物担体を高温かつ還元雰囲気で使用すると塩化水素が発生し装置腐食を引き起こす等の問題もある。

一方、アルミナとチタニアを共沈させる方法については、チタニアの添加量を15質量%以上と大量でないとチタニアの効果は十分発揮されず経済的に不利である。

しかしながら、上記①②のケースでは、アルミナ成型体の細孔内部にまで均一な担持状態を得ることができず、効果が十分に発揮されていない。また、③のケースでは、通常の溶液を用いた含浸法と異なり、ガスとして原料を送り込み、担体を一定の温度に制御したところへ分解担持させるという方法で、温度管理、設備面の管理等、複雑かつ製造設備面で困難が生じると考えられる。さらに、担体上に塩素が担持されてしまうため、該耐火性無機酸化物担体を高温かつ還元雰囲気で使用すると塩化水素が発生し装置腐食を引き起こす等の問題もある。

本発明は、上記観点からなされたもので、脱硫活性、脱窒素活性及び脱アロマ活性が改良された水素化処理触媒、その触媒を使用する炭化水素油の水素化処理方法及び金属が担体の内部まで均一に存在してなる金属化合物担持処理耐火性無機酸化物担体を提供することを目的とするものである。

#### 発明の開示

本発明者らは、鋭意研究の結果、水溶性の周期律表第4族金属化合物を含む溶液を耐火性無機酸化物に含浸し担持した担体に、周期律表第6族金属化合物及び第8～10族金属化合物をそれぞれ少なくとも一種含む水溶液を含浸し担持した後、300℃以下で熱処理することにより上記本発明の目的を効果的に達成しうることを見出した。特に、周期律表第4族金属化合物、特にチタンの担体への担持工程を特定することにより上記本発明の目的を効果的に達成しうることを見出

した。さらに、耐火性無機酸化物担体に、沸点又は分解温度が150℃以上の水溶性有機化合物を含有する水溶液を含浸して乾燥させ、その後金属化合物の溶液を含浸することにより得られる、該金属が担体の内部まで均一に存在してなる金属化合物担持処理耐火性無機酸化物担体が上記本発明の目的を効果的に達成しうることを見出した。本発明はかかる知見に基づいて完成したものである。

すなわち、本発明の要旨は下記のとおりである。

1. 水溶性の周期律表第4族金属化合物を含む溶液を耐火性無機酸化物に含浸し担持した担体に、周期律表第6族金属化合物及び第8～10族金属化合物をそれぞれ少なくとも一種含む水溶液を含浸し担持した後、300℃以下で熱処理してなる炭化水素油の水素化処理触媒。
2. 周期律表第4族金属化合物がチタン化合物である前記1記載の炭化水素油の水素化処理触媒。
3. チタン化合物がチタンペルオキシヒドロキシカルボン酸塩である前記2記載の炭化水素油の水素化処理触媒。
4. チタンペルオキシヒドロキシカルボン酸塩を含む水溶液を耐火性無機酸化物に含浸し担持した担体に、周期律表第6族金属化合物及び第8～10族金属化合物をそれぞれ少なくとも一種含む水溶液を含浸し担持してなる炭化水素油の水素化処理触媒。
5. 耐火性無機酸化物がアルミナである前記1～4のいずれかに記載の炭化水素油の水素化処理触媒。
6. チタンの担持量が、酸化物基準で耐火性無機酸化物担体に対して1～15質量%である前記2～5のいずれかに記載の炭化水素油の水素化処理触媒。
7. 周期律表第6族金属がモリブデンであり、周期律第8～10族金属がニッケルである前記1～6のいずれかに記載の炭化水素油の水素

化処理触媒。

8. 周期律表第6族金属化合物及び第8～10族金属化合物とともにリン化合物を担持するものである前記1～7のいずれかに記載の炭化水素油の水素化処理触媒。

9. 前記1～8のいずれかに記載の炭化水素油の水素化処理触媒を使用することを特徴とする炭化水素油の水素化処理方法。

10. 沸点又は分解温度が150℃以上の水溶性有機化合物を予め耐火性無機酸化物担体に担持し、次いで周期律表第4族金属化合物を担持し、さらに周期律表第6族金属化合物及び第8～10族金属化合物をそれぞれ少なくとも一種担持することを特徴とする水素化処理触媒の製造方法。

11. 水素化処理が水素化脱硫処理である前記10記載の水素化処理触媒の製造方法。

12. 沸点又は分解温度が150℃以上の水溶性有機化合物とともに周期律表第4族金属化合物を耐火性無機酸化物担体に担持し、次いで周期律表第6族金属化合物及び第8～10族金属化合物をそれぞれ少なくとも一種担持することを特徴とする水素化処理触媒の製造方法。

13. 水素化処理が水素化脱窒素処理である前記12記載の水素化処理触媒の製造方法。

14. 沸点又は分解温度が150℃以上の水溶性有機化合物とともに周期律表第6族金属化合物及び第8～10族金属化合物をそれぞれ少なくとも一種耐火性無機酸化物担体に担持し、次いで周期律表第4族金属化合物を担持することを特徴とする水素化処理触媒の製造方法。

15. 水素化処理が水素化脱アロマ処理である前記14記載の水素化処理触媒の製造方法。

16. 周期律表第6族金属化合物及び第8～10族金属化合物とともに



にリン化合物を担持するものである前記 10～15 のいずれかに記載の水素化処理触媒の製造方法。

17. 周期律第 4 族金属がチタン又はジルコニウムである前記 10～16 のいずれかに記載の水素化処理触媒の製造方法。

18. 周期律第 6 族金属がモリブデン又はタングステンであり、周期律表第 8～10 族金属がコバルト又はニッケルである前記 10～17 のいずれかに記載の水素化処理触媒の製造方法。

19. 耐火性無機酸化物担体がアルミナである前記 10～18 のいずれかに記載の水素化処理触媒の製造方法。

20. 沸点又は分解温度が 150℃以上である水溶性有機化合物が、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、ポリエチレングリコール及びブタンジオールから選ばれる少なくとも一種である前記 10～19 のいずれかに記載の水素化処理触媒の製造方法。

21. 前記 10～20 のいずれかに記載の製造方法で製造された水素化処理触媒。

22. 前記 21 記載の水素化処理触媒を使用することを特徴とする炭化水素油の水素化処理方法。

23. 金属化合物を用いて該金属を担持した耐火性無機酸化物担体であって、該金属が担体の内部まで均一に存在してなる金属化合物担持処理耐火性無機酸化物担体。

24. 金属化合物を用いて該金属を担持した耐火性無機酸化物担体であって、担体の断面をエレクトロン・プローブ・マイクロ・アナリシス (EPMA) を用いて一方向に該金属原子について線分析測定をして得られる断面幅方向距離 ( $t$  : 一方の担体表面からの距離) と X 線強度 ( $I$ ) の関係を示す図において、上記  $I(t)$  についての  $t$  が一方の担体表面から他方の担体表面の間における積分値  $F$  と、上記 X 線

強度を示す曲線の極小かつ最小値における該曲線の接線のX線強度  $I_m(t)$  についての上記の間における積分値 ( $F_m$ ) との比  $x(F_m/F)$  が 0.5 以上である金属化合物担持処理耐火性無機酸化物担体。

25. 耐火性無機酸化物担体が  $\gamma$ -アルミナである前記 23 又は 24 に記載の金属化合物担持処理耐火性無機酸化物担体。

26. 金属化合物が金属アルコキシドである前記 23 ~ 25 のいずれかに記載の金属化合物担持処理耐火性無機酸化物担体。

27. 金属が周期律表第 4 族金属である前記 23 ~ 26 のいずれかに記載の金属化合物担持処理耐火性無機酸化物担体。

28. 周期律表第 4 族金属がチタンである前記 27 記載の金属化合物担持処理耐火性無機酸化物担体。

29. 耐火性無機酸化物担体に、沸点又は分解温度が 150℃ 以上の水溶性有機化合物を含有する水溶液を含浸して乾燥させ、その後金属化合物の溶液を含浸することを特徴とする前記 23 ~ 28 のいずれかに記載の金属化合物担持処理耐火性無機酸化物担体の製造方法。

30. 耐火性無機酸化物担体に、沸点又は分解温度が 150℃ 以上の水溶性有機化合物を含有する水溶液を含浸して乾燥させ、その後金属化合物としての金属アルコキシドのアルコール溶液を含浸することを特徴とする前記 26 ~ 28 のいずれかに記載の金属化合物担持処理耐火性無機酸化物担体の製造方法。

31. 前記 23 ~ 28 のいずれかに記載の金属化合物担持処理耐火性無機酸化物担体に、周期律表第 6 族の金属の少なくとも一種及び周期律表第 8 ~ 10 族の金属から選ばれる少なくとも一種を担持してなる水素化処理触媒。

32. 前記 23 ~ 28 のいずれかに記載の金属化合物担持処理耐火性無機酸化物担体に、周期律表第 6 族の金属の少なくとも一種及び周期

律表第 8 ～ 10 族の金属から選ばれる少なくとも一種を担持した後、  
300℃以下の温度で熱処理してなる水素化处理触媒。

33. 前記 31 又は 32 に記載の水素化处理触媒を用いた炭化水素油  
の水素化脱硫方法。

#### 図面の簡単な説明

図 1 は E P M A 装置を用いて金属原子について線分析した場合の、  
得られる断面幅方向距離 (t) と X 線強度 (I) の関係を表す図であ  
る。

図 2 は E P M A 測定に用いる金属化合物担持処理耐火性無機酸化物  
担体の一例を斜視図である。矢印は線分析の方向を示す。

#### 発明を実施するための最良の形態

以下に本発明について詳細に説明する。

本願発明は、水溶性の周期律表第 4 族金属化合物を含む溶液を耐火  
性無機酸化物に含浸し担持した担体に、周期律表第 6 族金属化合物及  
び第 8 ～ 10 族金属化合物をそれぞれ少なくとも一種含む水溶液を含  
浸し担持した後、300℃以下で熱処理してなる炭化水素油の水素化  
処理触媒である。

本発明において、耐火性無機酸化物として、アルミナ、シリカ、シ  
リカ・アルミナ、マグネシア、酸化亜鉛、結晶性アルミノシリケート、  
粘土鉱物又はそれらの混合物が使用される。中でも、アルミナ、特に  
γ-アルミナが好ましい。その平均細孔径は 50 ～ 150 Å の範囲の  
ものが好ましく、60 ～ 140 Å の範囲のものがより好ましい。形状  
については、粉体でもよく、円柱、三つ葉、四つ葉等の成形体でもよ  
い。

次に、耐火性無機酸化物に担持される周期律表第 4 族の金属として  
チタン、ジルコニウムを挙げることができ、中でもチタンが好ましい。

水溶性の周期律表第4族金属の化合物として、硫酸チタン、塩化チタン、過酸化チタン、シュウ酸チタン、酢酸チタン、オキシ塩化ジルコニウム、硫酸ジルコニウム、硝酸ジルコニウム、酢酸ジルコニウム、炭酸ジルコニウムアンモニウム等の水溶性チタン、水溶性ジルコニウムを好適に挙げることができる。

水溶性の周期律表第4族金属化合物の担持については、溶液を担体が吸水する量に調整して含浸する、所謂ポアフィリング法、または大過剰の溶液に浸漬する方法も用いることができ、常圧又は減圧で行うことができる。

その場合、含浸溶液としては、水または塩酸水溶液、硫酸水溶液などにより金属化合物を溶解させ、安定にしたものを使用すればよい。また、特にチタンの場合、水溶性のチタン化合物として、チタンペルオキシヒドロキシカルボン酸やそのアンモニウム塩を使用するとチタンの添加の効果が大きく好ましい。そのヒドロキシカルボン酸として、クエン酸、リンゴ酸、乳酸、酒石酸を用いることができる。

上記周期律表第4族金属の担持量は、酸化物基準で、耐火性無機酸化物担体に対して、好ましくは0.5～30質量%（より好ましくは1～15質量%）である。担持量が少なすぎると、その金属添加の効果が十分発揮されない場合があり、担持量が多すぎると、担持する金属溶液が高濃度となって不安定となり、該金属の担体上への偏積もしくは凝集が生じる場合があり好ましくない。

周期律表第4族金属化合物の含浸終了後、水分を除去するために、常圧または減圧で、好ましくは50～150℃（より好ましくは100～120℃）の温度で、0.5～100時間乾燥させる。さらに、アルミナ担体との結合性を高めるために、必要により焼成を実施する。焼成温度は、好ましくは400～650℃（さらに好ましくは450

～600℃)で、焼成時間は、通常0.5～100時間である。

また、陰イオンとして硫酸根や塩素根を含む場合、その陰イオンを5質量%以下にすることが、続いて担持する活性金属の分散性の低下による触媒の活性低下を抑制するために望ましい。そのためには、焼成の際空気の他に水蒸気を同伴させたり、乾燥の前又は焼成後に、水、又はアンモニアや炭酸アンモニアを添加した水で洗浄すればよい。なお、焼成後に洗浄を行った場合、再度乾燥を行う必要がある。

最後に、活性金属化合物として周期律表第6族化合物及び第8～10族金属化合物をそれぞれ少なくとも一種及び、必要によりリン化合物を担持する。

周期律表第6族金属として、モリブデン、タングステンが好適に挙げられ、特にモリブデンが好ましい。モリブデン化合物としては、三酸化モリブデン、パラモリブデン酸アンモニウム等が使用され、タングステン化合物としては、三酸化タングステン、タングステン酸アンモニウム等が使用される。その担持量は酸化物基準、触媒体基準で好ましくは4～40質量%、さらに好ましくは8～35質量%である。

周期律表第8～10族の金属として、通常、コバルト又はニッケルが挙げられる。ニッケル化合物としては、硝酸ニッケル、炭酸ニッケル等が使用され、コバルト化合物としては、硝酸コバルト、炭酸コバルト等が使用される。その担持量は酸化物基準、触媒体基準で好ましくは1～12質量%、さらに好ましくは2～10質量%である。

リン化合物としては、五酸化リン、正リン酸等が使用される。その担持量は酸化物基準、触媒体基準で0.5～8質量%、好ましくは1～6質量%である。

上記の活性金属化合物を含浸法により担持する。以上の周期律表第6族金属化合物、第8～10族金属化合物、リン化合物の3グループ

に属する金属化合物は別々に含浸してもよいが、同時に行うのが効率的である。上記の金属化合物を、周期律表第6族金属は0.7～7.0モル/リットル、周期律表第8～10族の金属は0.3～3.6モル/リットル、リン化合物は0～2.2モル/リットルの割合で純水に溶解させ、担体に吸水率と等量になるように調整後含浸する。含浸時のpHは含浸液の安定性を考慮して一般には酸性領域では1～4、好ましくは1.5～3.5である。また、アルカリ性領域では9～12、好ましくは10～11である。このpHの調整方法は特に限定されないが、硝酸、塩酸、硫酸等の無機酸、リンゴ酸、クエン酸、エチレンジアミン4酢酸等の有機酸、アンモニアなどを使用して行うことができる。

また、特にリン化合物で安定化させた含浸液には水溶性有機化合物を添加することが好ましい。

その水溶性有機化合物として、1,3-ブタンジオール、1,4-ブタンジオール、ブタントリオール、1,2-プロパンジオール、1,2-ペンタンジオール等のジオール類；5-メチル-1-ヘキサノール、イソアミルアルコール（3-メチル-1-ブタノール）、s-イソアミルアルコール（3-メチル-2-ブタノール）、イソウンデシレンアルコール、イソオクタノール、イソペンタノール、イソゲランオール、イソヘキシルアルコール、2,4-ジメチル-1-ペンタノール、2,4,4-トリメチル-1-ペンタノール等の炭素数4以上のイソ体のアルコール；2-ヘキサノール、3-ヘキサノール等の炭素数5以上で末端の炭素以外にヒドロキシル基が結合しているアルコール；ポリエチレングリコール、ポリオキシエチレンフェニルエーテル、ポリオキシエチレンオクチルフェニルエーテル等のエーテル基含有水溶性高分子；ポリビニルアルコール等の水溶性高分子；サッカロ

ース、グルコース等の各種糖類；メチルセルロース、水溶性でんぷん等の水溶性多糖類もしくはその誘導体などを挙げることができ、単独でも二種類以上を混合して使用することもできる。

上記の水溶性有機化合物の添加量は、担体の質量に対して、好ましくは、2～20質量%（より好ましくは3～15質量%）とすればよい。

含浸後、触媒の活性金属を担体に安定化させるために熱処理するが、その温度は300℃以下で、好ましくは70～300℃である。80～150℃の範囲が特に好ましい。熱処理温度が高すぎると、担持成分の凝集が生じ十分な活性を得ることができず、低すぎると、担持成分と担体と十分な結合を持つことができず十分な活性を得ることができない場合がある。上記の熱処理は空気中で行うもので、通常3～16時間である。

なお、耐火性無機酸化物に、チタン化合物として、チタンペルオキソヒドロキシカルボン酸やそのアンモニウム塩を担持している場合には、上記の熱処理を300℃以上で行っても差し支えない。

上記で得られた触媒の平均細孔径は通常40～140Å、好ましくは60～130Åであり、比表面積は通常120～400m<sup>2</sup>/g、好ましくは140～350m<sup>2</sup>/gである。また、全細孔容量は通常0.2～1.0cc/g、好ましくは0.25～0.9cc/gである。

なお、上記の平均細孔径と全細孔容量は水銀圧入法で測定し、比表面積は窒素吸着法で測定したものである。

更なる、発明は、上記の水素化触媒を使用した炭化水素油の水素化処理方法である。

水素化処理を行う際には、予め安定化処理として予備硫化を行うこ

とが望ましい。この予備硫化処理の条件は特に限定されないが、通常、予備硫化剤として、硫化水素，二硫化炭素，チオフェン，ジメチルジスルフィド等を挙げることができ、処理温度 $200 \sim 400^{\circ}\text{C}$ 、処理圧力常圧 $\sim 30\text{ MPa}$ の範囲で行われる。

水素化処理条件については、原料油の種類や目的により異なるが、一般的には反応温度 $200 \sim 550^{\circ}\text{C}$ （好ましくは $220 \sim 500^{\circ}\text{C}$ ）、水素分圧 $1 \sim 30\text{ MPa}$ （好ましくは $2 \sim 25\text{ MPa}$ ）の範囲で行われる。

反応形式は特に限定されないが、通常は、固定床，移動床，沸騰床，懸濁床等の種々のプロセスから選択できるが、固定床が好ましい。また、原料油の流通法については、ダウンフロー、アップフローの両形式を採用することができる。

固定床の場合の温度、圧力以外の反応条件としては、液空間速度（ $\text{LHSV}$ ）は $0.05 \sim 10\text{ hr}^{-1}$ （好ましくは $0.1 \sim 5\text{ hr}^{-1}$ ）、水素／原料油比は $150 \sim 2,500\text{ Nm}^3/\text{kl}$ （好ましくは $200 \sim 2,000\text{ Nm}^3/\text{kl}$ ）である。

処理する炭化水素油として、全ての石油留分を用いることができるが、具体的には灯油，軽質軽油、重質軽油、分解軽油等から常圧残油，減圧残油，脱蠟減圧残油，アスファルテン油，タールサンド油まで幅広く挙げることができるが、軽油留分の硫黄分を $50\text{ ppm}$ 以下にするのに本発明は特に有効である。

さらに、本発明は、沸点又は分解温度が $150^{\circ}\text{C}$ 以上の水溶性有機化合物を予め耐火性無機酸化物担体に担持し、次いで周期律表第4族金属化合物を担持し、さらに周期律表第6族金属化合物、第8～10族の金属化合物をそれぞれ少なくとも一種及び、必要によりリン化合物を担持することを特徴とする水素化処理触媒の製造方法である。



本発明において、耐火性無機酸化物担体として、アルミナ、シリカ、シリカ・アルミナ、マグネシア、ジルコニア、チタニア、酸化亜鉛、結晶性アルミノシリケート、粘土鉱物又はそれらの混合物が使用される。中でもアルミナが好ましい。また、その平均細孔径は70～150 Åの範囲のものが好ましく、80～140 Åの範囲のものがより好ましい。形状については、粉体でもよく、円柱、三つ葉、四つ葉等の成形体でもよい。

まず最初に、耐火性無機酸化物担体に沸点又は分解温度が150℃以上の水溶性有機化合物（以下、単に水溶性有機化合物という。）を担持する。沸点又は分解温度が150℃未満であると、触媒調製時に蒸発又は分解してしまい、その効果がなくなるので好ましくない。また、水溶性でないと、その効果が認められず好ましくない。

その水溶性有機化合物として、例えば、分子量100以上で、かつ水酸基及び／又はエーテル結合を有する水溶性有機化合物を挙げることができ、具体的には、1, 3-ブタンジオール、1, 4-ブタンジオール、ブタントリオール、1, 2-プロパンジオール、1, 2-ペンタンジオール等の沸点150℃以上の水溶性アルコール類；5-メチル-1-ヘキサノール、イソアミルアルコール（3-メチル-1-ブタノール）、s-イソアミルアルコール（3-メチル-2-ブタノール）、イソウンデシレンアルコール、イソオクタノール、イソペンタノール、イソゲランオール、イソヘキシルアルコール、2, 4-ジメチル-1-ペンタノール、2, 4, 4-トリメチル-1-ペンタノール等の炭素数4以上のイソ体のアルコール類；2-ヘキサノール、3-ヘキサノール等の炭素数5以上で末端の炭素以外にヒドロキシル基が結合しているアルコール類；ポリエチレングリコール、トリエチレングリコール、ジエチレングリコール、ポリオキシエチレンフェニ

ルエーテル、ポリオキシエチレンオクチルフェニルエーテル等のエーテル基含有水溶性化合物；ポリビニルアルコール等の水溶性高分子；サッカロース、クルコース等の各種糖類；メチルセルロース、水溶性でんぷん等の水溶性多糖類もしくははその誘導体などを挙げることであり、単独でも二種類以上を混合して使用することもできる。

予め水溶性有機化合物を担持させることによって、周期律表第4族金属化合物を担持する際に、その金属と担体との反応が抑制され、周期律表第4族金属化合物が高分散になり、最終的に高分散化した周期律表第4族金属酸化物に活性金属が担持され高い脱硫活性を有する触媒となる。

上記の水溶性有機化合物の担持量は、担体の質量に対して、好ましくは3～15質量%（より好ましくは5～10質量%）とする。水溶性有機化合物が少なすぎると、効果は得られない場合があり、また多すぎると、量に見合う効果は得られず、経済的に不利になる場合がある。

水溶性有機化合物の担持は水溶液にして通常含浸法、所謂ポアフィリング法で行い、常圧又は減圧で行うことができる。

水溶性有機化合物水溶液を含浸後、常圧または減圧で、好ましくは50～150℃（より好ましくは100～130℃）の温度で、0.3～100時間乾燥させる。

次いで、後から担持する活性金属を高分散化させるために、周期律表第4族金属化合物を担持する。その金属としては、チタン、ジルコニウムが好ましい。

その金属の化合物としては、チタンイソプロピレート、チタンエトキシド、チタン-2-エチル-1-ヘキサノレート、エチルアセトアセテートチタン、テトラ-*n*-ブトキシチタン、テトラメトキシチタ

ン、ジルコニウムアセチルアセトナート、アセチルアセトントリプトキシジルコニウム、ジルコニウムブトキシド等のアルコキシド類、他に硫酸チタン、四塩化チタン、水酸化チタン、硫酸ジルコニウム、塩化ジルコニウム、オキシ塩化ジルコニウム、オキシ硫酸ジルコニウム、水酸化ジルコニウム、硫酸ジルコニウム、硝酸ジルコニウム、酢酸ジルコニウム、炭酸ジルコニウムアンモニウム等を挙げることができるが、アルコキシド類、硫酸塩、塩化物が好ましい。

上記の周期律第4族金属化合物の担持量は、酸化物基準、触媒体基準で、0.5～30質量%、好ましくは1～20質量%、特に好ましくは1～15質量%とする。量が少なすぎると、効果は得られない場合があり、また多すぎると、担持する際の水溶液の粘度が高くなりすぎて担体内部まで浸漬できなくなり効果が得られない場合がある。

周期律第4族金属化合物の担持については、アルコキシド類の場合はアルコール溶液で、それ以外の化合物は水溶液で、通常含浸法、所謂ポアフィリング法で行い、常圧又は減圧で行うことができる。

上記アルコールとしては、プロパノール、ブタノール、エタノール、メタノール等を使用することができる。

なお、上記周期律表第4族金属化合物の含浸時には、その加水分解や凝集を防止するために、安定化剤を含浸液に添加すると有効である。

その安定化剤としては、モノエタノールアミン、ジエタノールアミン、トリエタノールアミン等のアミン類、ブタンジオール、ブタントリオール、プロパンジオール、5-メチル-1-ヘキサノール、イソアミルアルコール(3-メチル-1-ブタノール)、s-イソアミルアルコール(3-メチル-2-ブタノール)、イソウンデシレンアルコール、イソオクタノール、イソペンタノール、イソゲランオール、イソヘキシルアルコール、2,4-ジメチル-ペンタノール、2,4,

4-トリメチル-1-ペンタノール等のアルコール類、塩酸、硫酸、酢酸、クエン酸、リンゴ酸等の酸類を挙げることができ、その量は通常周期律表第4族金属化合物1モルに対して0.1~10モルである。

周期律表第4族金属化合物の含浸終了後、常圧または減圧で、好ましくは50~600℃（より好ましくは100~550℃）の温度で、0.5~100時間乾燥させる。

その後、好ましくは50~750℃（さらに好ましくは100~650℃）の温度で、0.5~100時間焼成する。

また、この際硫酸根や塩素を除去するために洗浄することも有効である。

最後に、活性金属化合物として周期律表第6族金属化合物、第8~10族金属化合物をそれぞれ少なくとも一種及び、必要によりリン化合物を担持する。

周期律表第6族金属として、モリブデン、タングステンが好適に挙げられ、特にモリブデンが好ましい。モリブデン化合物としては、三酸化モリブデン、パラモリブデン酸アンモニウム等が使用され、タングステン化合物としては、三酸化タングステン、タングステン酸アンモニウム等が使用される。その担持量は酸化物基準、触媒体基準で4~40質量%、好ましくは8~35質量%、さらに好ましくは8~30質量%である。

周期律表第8~10族の金属として、通常、コバルト又はニッケルが挙げられる。ニッケル化合物としては、硝酸ニッケル、塩基性炭酸ニッケル等が使用され、コバルト化合物としては、硝酸コバルト、塩基性炭酸コバルト等が使用される。その担持量は酸化物基準、触媒体基準で好ましくは1~12質量%、さらに好ましくは2~10質量%である。

リン化合物としては、五酸化リン、正リン酸等が使用される。その担持量は酸化物基準、触媒体基準で0.5～8質量%、好ましくは1～6質量%である。

上記の活性金属化合物の担持法は、含浸法が好ましい。以上の周期律表第6族金属化合物、第8～10族金属化合物、リン化合物の3グループに属する金属化合物は別々に含浸してもよいが、同時に行うのが効率的である。通常、純水に溶解させ、担体の吸水率に見合うように調整後、含浸する。含浸時のpHは含浸液の安定性を考慮して一般には酸性領域では1～4、好ましくは1.5～3.5である。また、アルカリ性領域では9～12、好ましくは10～11である。このpHの調整方法は特に限定されないが、硝酸、塩酸、硫酸等の無機酸、リンゴ酸、クエン酸、エチレンジアミン4酢酸等の有機酸、アンモニアなどを使用して行うことができる。

また、以上の活性金属の担持の際も、前記の水溶性有機化合物を同時に用いてもよい。

含浸後焼成するが、好ましくは50～400℃、さらに好ましくは100～300℃、特に好ましくは120～250℃の範囲で、0.5～100時間行う。焼成温度が低すぎると、担持成分と担体と十分な結合を持つことができない場合があり、高すぎると、担持成分の凝集が起こり易くなる。

この発明の方法で製造された水素化処理触媒は脱硫触媒として好適である。

水素化処理触媒の製造方法に関する他の発明は、沸点又は分解温度が150℃以上の水溶性有機化合物とともに周期律表第4族金属化合物を耐火性無機酸化物担体に担持し、次いで周期律表第6族金属化合物、第8～10族金属化合物をそれぞれ少なくとも一種及び、必要に

よりリン化合物を担持することを特徴とする水素化処理触媒の製造方法である。

含浸の条件等は前記発明（沸点又は分解温度が150℃以上の水溶性有機化合物を予め耐火性無機酸化物担体に担持し、次いで周期律表第4族金属化合物を担持し、さらに周期律表第6族金属化合物、第8～10族の金属化合物をそれぞれ少なくとも一種及び、必要によりリン化合物を担持することを特徴とする水素化処理触媒の製造方法）と同様である。なお、水溶性有機化合物と周期律表第4族金属化合物の同時含浸後の乾燥・焼成条件は、前記発明における周期律表第4族金属化合物含浸後の場合と同様である。即ち常圧または減圧で、好ましくは50～600℃（より好ましくは100～550℃）の温度で、0.5～100時間乾燥させる。

その後、好ましくは50～750℃（さらに好ましくは100～650℃）の温度で、0.5～100時間焼成する。

また、最後の活性金属化合物の含浸後の焼成条件は前記発明と同様である。即ち、好ましくは50～400℃、さらに好ましくは100～300℃、特に好ましくは120～250℃の範囲で、0.5～100時間行う。なお、以上の活性金属の担持の際も、前記の水溶性化合物を同時に用いてもよい。この方法で製造された水素化処理触媒は脱窒素触媒として好適である。

水素化処理触媒の製造方法に関する発明は、沸点又は分解温度が150℃以上の水溶性有機化合物とともに周期律表第6族金属化合物、第8～10族金属化合物をそれぞれ少なくとも一種及び、必要によりリン化合物を耐火性無機酸化物担体に担持し、次いで周期律表第4族金属化合物を担持することを特徴とする水素化処理触媒の製造方法である。

含浸の条件等は前記発明と同様である。しかし、乾燥・焼成条件は異なる。即ち、水溶性有機化合物と活性金属化合物の同時含浸後は、好ましくは $50 \sim 150^{\circ}\text{C}$ （より好ましくは $100 \sim 130^{\circ}\text{C}$ ）の温度で、 $0.5 \sim 100$ 時間乾燥させるだけでよい。また、最後の周期律表第4族金属化合物含浸後は、前記発明の活性金属含浸後の焼成と同じ条件である。即ち、好ましくは $50 \sim 400^{\circ}\text{C}$ 、さらに好ましくは $100 \sim 300^{\circ}\text{C}$ 、特に好ましくは $120 \sim 250^{\circ}\text{C}$ の範囲で、 $0.5 \sim 100$ 時間行う。この方法で製造された水素化処理触媒は脱アロマ触媒として好適である。以上の三つの発明で得られた触媒の平均細孔径は通常 $50 \sim 150 \text{ \AA}$ 、好ましくは $80 \sim 120 \text{ \AA}$ であり、比表面積は通常 $140 \sim 400 \text{ m}^2/\text{g}$ 、好ましくは $160 \sim 350 \text{ m}^2/\text{g}$ である。また、全細孔容量は通常 $0.2 \sim 1.0 \text{ cc/g}$ 、好ましくは $0.25 \sim 0.8 \text{ cc/g}$ である。

水素化処理を行う際には、予め安定化処理として予備硫化を行うことが望ましい。この予備硫化処理の条件は特に限定されないが、通常、予備硫化剤として、硫化水素、二硫化炭素、チオフェン、ジメチルジスルフィド等を挙げることができ、処理温度 $200 \sim 400^{\circ}\text{C}$ 、処理圧力常圧 $\sim 30 \text{ MPa}$ の範囲で行われる。

水素化処理条件については、原料油の種類や目的により異なるが、一般的には反応温度 $200 \sim 550^{\circ}\text{C}$ （好ましくは $220 \sim 500^{\circ}\text{C}$ ）、水素分圧 $1 \sim 30 \text{ MPa}$ （好ましくは $2 \sim 25 \text{ MPa}$ ）の範囲で行われる。

反応形式は特に限定されないが、通常は、固定床、移動床、沸騰床、懸濁床等の種々のプロセスから選択できるが、固定床が好ましい。また、原料油の流通法については、ダウンフロー、アップフローの両形式を採用することができる。

固定床の場合の温度、圧力以外の反応条件としては、液空間速度（LHSV）は $0.05 \sim 10 \text{ hr}^{-1}$ （好ましくは $0.1 \sim 5 \text{ hr}^{-1}$ ）、水素／原料油比は $150 \sim 2,500 \text{ Nm}^3/\text{kl}$ （好ましくは $200 \sim 2,000 \text{ Nm}^3/\text{kl}$ ）である。

処理する炭化水素油として、全ての石油留分を用いることができるが、具体的には灯油、軽質軽油、重質軽油、分解軽油等から常圧残油、減圧残油、脱蠟減圧残油、アスファルテン油、タールサンド油まで幅広く挙げることができる。

本発明の金属化合物担持処理耐火性無機酸化物担体（以下、単に担体ともいう。）は、金属化合物を用いて該金属を担持した耐火性無機酸化物担体であって、該金属が担体の内部まで均一に存在しているものである。それは、各種測定手段で証明できるが、本発明においては、EPMAを用いて行うことにする。

図1はこのような発明の金属化合物担持処理耐火性無機酸化物担体における金属量分布を示す図であり、EPMAを用いて金属原子について線分析測定した場合の、得られる断面幅方向距離（ $t$ ）とX線強度（ $I$ ）の関係を表す図である。また、図2は上記EPMA測定に用いる金属化合物担持処理耐火性無機酸化物担体の一例を示す斜視図である。矢印は線分析の方向を示す。

以下に、図1、図2を用いて本発明を更に詳細に説明する。本発明の金属化合物担持処理耐火性無機酸化物担体が例えば図2におけるような円柱形状を有するものである場合、底面に平行な切断面に対し図に示すような直線方向にEPMAの線分析測定を行う。図1には、この結果得られる、横軸を断面方向距離（ $t$ ：一方の担体表面からの距離）とし、縦軸を金属原子濃度を示すX線強度（ $I$ ）とし、その関係を示す図が示されている。本発明の担体は、 $t$ が一方の担体表面（ $t$



= 0) から他方の担体表面 ( $t = t_0$ ) の間における上記 I の  $t$  についての積分値 ( $F$ ) と、上記 X 線強度を示す曲線の極小かつ最小値における接線の X 線強度  $I_m(t)$  について上記の間 ( $t; 0 \sim t_0$ ) における積分値 ( $F_m$ ) との比  $x (F_m / F)$  が 0.5 以上のものである。上記  $x$  値が 0.5 より小さい場合には、金属化合物の担持状態が均一でないために、この担体に活性金属を担持した触媒の脱硫活性向上に対して十分な効果を得ることができない。このような観点から、本発明においては、上記  $x$  値は 0.5 以上であることが必須である。また、本発明における上記の線分析測定はいかなる形状のものにも適用でき、上記のような  $x$  値を有するものであれば本発明の特有の効果奏することが出来るものである。

次に、本発明の金属化合物担持処理耐火性無機酸化物担体の製造法について説明する。本発明の担体は、耐火性無機酸化物担体に、沸点又は分解温度が 150℃ 以上の水溶性有機化合物を含有する水溶液を含浸して乾燥させ、その後金属化合物の溶液を含浸することによって製造される。

まず、耐火性無機酸化物担体として、アルミナ、シリカ、シリカ・アルミナ、マグネシア、ジルコニア、チタニア、酸化亜鉛、結晶性アルミノシリケート、粘土鉱物又はそれらの混合物が使用される。中でも、 $\gamma$ -アルミナが好ましい。なお、炭化水素の水素化分解に使用する場合には、 $\gamma$ -アルミナと結晶性アルミノシリケート混合物が好ましい。

上記の金属化合物の金属として周期律表第 4 族の金属が好ましく、中でも、チタン、ジルコニウムが特に好ましい。

金属化合物として、具体的には、硫酸チタン、塩化チタン、過酸化チタン、シュウ酸チタン、酢酸チタン、オキシ塩化ジルコニウム、硫酸

ジルコニウム、硝酸ジルコニウム、酢酸ジルコニウム、炭酸ジルコニウムアンモニウムを挙げることができる。

また、金属アルコキシドも好適に使用でき、具体的には、テトラ-*n*-イソプロポキシチタン、エチルアセトアセテートチタン、テトラ-*n*-ブトキシチタン、テトラメトキシチタン、トリイソプロポキシアルミニウム、トリ-*s*-ブトキシアルミニウム、モノ-*s*-ブトキシ-*i*-イソプロポキシアルミニウム、アセチルアセトントリブトキシジルコニウムを挙げることができる。

さらに、特にチタンを使用する場合、チタン化合物として、チタンペルオキシヒドロキシカルボン酸やそのアンモニウム塩を使用するとチタン添加の効果が大きく、好ましい。そのヒドロキシカルボン酸として、クエン酸、リンゴ酸、乳酸、酒石酸等を用いることが出来る。上記の金属化合物の耐火性無機酸化物担体への担持量は、酸化物基準で、無機酸化物担体に対して、好ましくは1～30質量%（より好ましくは2～15質量%）である。担持量が少なすぎると、その金属添加の効果が十分発揮されない場合があり、担持量が多すぎると、その金属の過剰の存在による凝集が生じ、好ましい分散状態が得られない場合がある。

上記の耐火性無機酸化物担体に浸漬する沸点又は分解温度が150℃以上の水溶性有機化合物（以下、水溶性有機化合物という。）として、1, 3-ブタンジオール、1, 4-ブタンジオール、ブタントリオール、1, 2-プロパンジオール、1, 2-ペンタンジオール等のジオール類；5-メチル-1-ヘキサノール、イソアミルアルコール（3-メチル-1-ブタノール）、*s*-イソアミルアルコール（3-メチル-2-ブタノール）、イソウンデシレンアルコール、イソオクタノール、イソペンタノール、イソゲランオール、イソヘキシルアル

コール、2, 4-ジメチル-1-ペンタノール、2, 4, 4-トリメチル-1-ペンタノール等の炭素数4以上のイソ体のアルコール；2-ヘキサノール、3-ヘキサノール等の炭素数5以上で末端の炭素以外にヒドロキシル基が結合しているアルコール；ポリエチレングリコール、ポリオキシエチレンフェニルエーテル、ポリオキシエチレンオクチルフェニルエーテル等のエーテル基含有水溶性高分子；ポリビニルアルコール等の水溶性高分子；サッカロース、グルコース等の各種糖類；メチルセルロース、水溶性でんぷん等の水溶性多糖類もしくははその誘導体などを挙げることができ、単独でも二種類以上を混合して使用することもできる。

上記の水溶性有機化合物の添加量は、担体の質量に対して、2～20質量%（好ましくは3～15質量%）とし、担体の吸水量に見合った量に水で調整する。

水溶性有機化合物の水溶液が少なすぎると、発明の効果は得られず、また多すぎても、水溶液の粘度が高くなりすぎて担体内部まで浸漬できなくなり本発明の効果を得られない。

水溶性有機化合物の水溶液の含浸は、所謂ポアフィリング法で行ってもよく、常圧又は減圧で行う。

水溶性有機化合物の水溶液の含浸が終了すると、120℃程度で水分がなくなるまで乾燥させ、前記の金属化合物の溶液を含浸する。金属化合物の含浸方法は通常、所謂ポアフィリング法で行ってもよいし、大過剰の溶液に浸漬する方法でもよい。溶液として、水、アルコール、ヘキサン、ヘプタン等を使用でき、金属アルコキシドの場合は、プロパノール、ブタノール、エタノール、メタノール等のアルコールを使用すればよい。

また、金属化合物として金属アルコキシドを使用する場合には、金

属アルコキシドのアルコール溶液に、金属アルコキシドの安定性を高めるために、アミン類、他のアルコール類を添加した方が好ましい。そのアミン類、アルコール類の添加量は、金属アルコキシドに対しモル比で、好ましくは0.3～2.5、より好ましくは0.6～1.5の範囲である。そのアミン類としては、モノエタノールアミン、ジエタノールアミン、トリエタノールアミン等を挙げることができ、アルコール類としては、1,3-ブタンジオール等を挙げることができる。

上記金属化合物溶液の含浸後の乾燥は、50～130℃の範囲で真空乾燥や常圧乾燥で行えばよい。十分に乾燥した後、通常該金属を担体に安定化させるために、好ましくは300～800℃、より好ましくは400～600℃で焼成を行うが、焼成工程を省略することもできる。

以上のように調製された金属化合物担持処理耐火性無機酸化物担体に、下記の方法で、活性金属として周期律表第6族の金属の少なくとも一種及び周期律表第8～10族の金属から選ばれる少なくとも一種を担持し、水素化処理触媒、特に水素化脱硫触媒として使用する。周期律表第6族金属として、モリブデン、タングステンが使用され、モリブデンが好ましい。その担持量は酸化物基準、触媒体基準で4～40質量%、好ましくは8～35質量%、より好ましくは8～30質量%である。周期律表第8～10族の金属として、通常、コバルト又はニッケルが使用される。その担持量は酸化物基準、触媒体基準で1～12質量%、好ましくは2～10質量%である。また、必要によりリンを担持する。その担持量は酸化物基準、触媒体基準で0～8質量%、好ましくは1～6質量%である。

上記の金属の担持法は含浸法が好ましい。周期律表第6族のモリブデン化合物としては、三酸化モリブデン、パラモリブデン酸アンモニ

ウム等が使用され、タングステン化合物としては、三酸化タングステン、タングステン酸アンモニウム等が使用される。また、周期律表第8～10族のニッケル化合物としては、硝酸ニッケル、塩基性炭酸ニッケル等が使用され、コバルト化合物としては、硝酸コバルト、塩基性炭酸コバルト等が使用される。さらに、必要に応じて、リンが使用され、リン化合物としては、五酸化リン、リン酸等が使用される。上記の金属化合物を、周期律表第6族金属は0.7～7.0モル/リットル、周期律表第8～10族の金属は0.3～3.6モル/リットル、リン化合物は0～2.2モル/リットルの割合で純水に溶解させ、担体に吸水率と等量になるように調整後含浸させる。含浸時のpHは含浸液の安定性を考慮して一般には酸性領域では1～4、好ましくは1.5～3.5である。また、アルカリ性領域では9～12、好ましくは10～11である。このpHの調整方法は特に限定されないが、硝酸、塩酸、硫酸等の無機酸、りんご酸、クエン酸、エチレンジアミン4酢酸等の有機酸、アンモニアなどを使用して行うことができる。含浸後、触媒を熱処理するが、その温度は好ましくは80～600℃である。120～300℃の範囲が特に好ましい。熱処理温度が高すぎると、担持成分の凝集が生じ十分な活性を得ることができない場合があり、低すぎると、担持成分と担体と十分な結合を持つことができず十分な活性を得ることができない場合がある。なお、上記の熱処理は空気中で行うものである。

得られた触媒の平均細孔径は50～150 Å（好ましくは80～120 Å）であり、比表面積は140～400 m<sup>2</sup>/g、好ましくは160～350 m<sup>2</sup>/gである。また、全細孔容量は0.2～1.0 cc/g、好ましくは0.25～0.8 cc/gである。

なお、上記の平均細孔径と全細孔容量は水銀圧入法で測定し、比表

面積は窒素吸着法で測定したものである。

他の発明は、本発明の水素化処理触媒を用いた炭化水素油の水素化脱硫方法である。脱硫を目的とするものであるが、脱窒素、水素化分解を目的とする場合もある。

水素化脱硫処理を行う際には、予め安定化処理として予備硫化を行うことが望ましい。この予備硫化処理の条件は特に限定されないが、通常、予備硫化剤として、硫化水素、二硫化炭素、チオフェン、ジメチルジスルフィド等を挙げることができ、処理温度  $200 \sim 400^{\circ}\text{C}$ 、処理圧力常圧  $\sim 30\text{ MPa}$  の範囲で行われる。

水素化脱硫処理条件については、原料油の種類や目的により異なるが、一般的には反応温度  $200 \sim 550^{\circ}\text{C}$ （好ましくは  $220 \sim 500^{\circ}\text{C}$ ）、水素分圧  $1 \sim 30\text{ MPa}$ （好ましくは  $2 \sim 25\text{ MPa}$ ）の範囲で行われる。

反応形式は特に限定されないが、通常は、固定床、移動床、沸騰床、懸濁床等の種々のプロセスから選択できるが、固定床が好ましい。また、原料油の流通法については、ダウンフロー、アップフローの両形式を採用することができる。

固定床の場合の温度、圧力以外の反応条件としては、液空間速度（ $\text{LHSV}$ ）は  $0.05 \sim 10\text{ hr}^{-1}$ （好ましくは  $0.1 \sim 5\text{ hr}^{-1}$ ）、水素／原料油比は  $150 \sim 2,500\text{ Nm}^3/\text{kl}$ （好ましくは  $200 \sim 2,000\text{ Nm}^3/\text{kl}$ ）である。

処理する炭化水素油として、全ての石油留分を用いることができるが、具体的には灯油、軽質軽油、重質軽油、分解軽油等から常圧残油、減圧残油、脱蠟減圧残油、アスファルテン油、タールサンド油まで幅広く挙げることができる。

本発明においては、金属化合物担持処理耐火性無機酸化物担体の金

属は担体の内部まで均一に存在しており、その担体に活性金属を担持すると、活性金属は担体内部の金属と相互作用をもち、耐火性無機酸化物の表面に担持されたものより触媒活性が高い。また、活性金属のうち、より活性のものが選択的に担体の内部の金属上に担持され、触媒活性が高くなると考えられる。

次に、本発明を実施例により具体的に説明するが、本発明はこれらの実施例によりなんら制限されるものではない。

#### 〔実施例 1〕

吸水率  $0.8 \text{ cc/g}$  の  $\gamma$ -アルミナ担体 (A1)  $100 \text{ g}$  に、その吸水量に見合うように市販の硫酸チタン 30 質量% 水溶液  $52.9 \text{ g}$  を純水にて希釈し、常圧にて含浸し、 $70^\circ\text{C}$  で 1 時間真空にて乾燥させた後、 $120^\circ\text{C}$  で 3 時間乾燥機にて乾燥させ、 $500^\circ\text{C}$  で 4 時間焼成し担体 (B1) を得た。

該担体中の硫酸根 ( $\text{SO}_4^{2-}$ ) の残存量を LECO (高周波燃焼赤外検出装置) により測定し、その量が担体に対し 5 質量% 以上であったため、2 リットルのビーカーに担体 B1 を入れ、純水 1 リットルを加え、攪拌羽により攪拌洗浄し、担体の径より小さな篩に純水ごと注いだ。この操作を 3 回繰り返したところ、硫酸根の残存量が 2 質量% となった。その後、 $120^\circ\text{C}$  で 5 時間乾燥させ、水分を除去した。

次に、炭酸ニッケル  $69.5 \text{ g}$  (NiO として  $39.7 \text{ g}$ )、三酸化モリブデン  $220 \text{ g}$ 、正リン酸  $31.5 \text{ g}$  (純度 85% :  $\text{P}_2\text{O}_5$  として  $19.5 \text{ g}$ ) を純水  $250 \text{ cc}$  に加えて、攪拌しながら  $80^\circ\text{C}$  で溶解させ、室温に冷却後、再び純水を加えて  $250 \text{ cc}$  に定容し、含浸液 (S1) を調製した。

含浸液 (S1) を  $50 \text{ cc}$  採取し、ポリエチレングリコール (分子量 400)  $6 \text{ g}$  を添加して、担体 (B1)  $100 \text{ g}$  の吸水量に見合う

ように純水にて希釈・定容し、常圧にて含浸し、70℃で1時間真空乾燥後、120℃で16時間熱処理し、触媒1を調製した。その触媒組成と物性を第1表に示す。

〔実施例2〕

四塩化チタン500g及びを純水1リットルを氷にて冷却しておいた。純水を攪拌しておき、そこに冷却しながら徐々に四塩化チタンを滴下した。激しい発熱・白煙を生じたが、その後、無色のチタニアゾルを得た。このチタニアゾル溶液に、1.2倍等量のアンモニア水（濃度：1モル／リットル）を滴下し、1時間攪拌し、水酸化チタンのゲルを得た。そのゲルを吸引濾過で分別し、約1リットルの純水に再分散させ濾過洗浄した。この操作を洗浄液が中性になるまで4回繰り返す、塩素根を取り除いた。

得られた水酸化チタンゲルの含水率を測定し、チタニアとして11g採取した。25質量%アンモニア水を50cc添加し、30分間攪拌した。さらに、30質量%過酸化水素水を38ccを徐々に添加し、黄色のチタンペルオキシチタン溶液を得た。それにクエン酸を29g徐々に添加して、攪拌しながら徐々に昇温させ50℃にて余剰の過酸化水素水を除去した。さらに、80℃にて加熱し、錯体形成させることにより完全に溶解させ、次いで全量が117ccになるまで濃縮し、橙色透明のチタンペルオキシクエン酸アンモニウム（T1）を得た。

吸水率0.8cc/gのγ-アルミナ担体（A1）100gに、T1水溶液60ccをその吸水量に見合うように純水で希釈し、常圧にて含浸し、70℃で1時間真空にて乾燥後、120℃で3時間乾燥機にて乾燥させ、500℃で4時間焼成し担体（B2）を得た。

次に、実施例1で調製した含浸液（S1）を50cc採取し、ポリエチレングリコール（分子量400）6gを添加して、担体（B2）



100 gの吸水量に見合うように純水にて希釈・定容し、常圧にて含浸し、70℃で1時間真空乾燥後、120℃で16時間熱処理し、触媒2を調製した。その触媒組成と物性を第1表に示す。

〔実施例3〕

実施例2と同じ条件で担体(B2)を調製し、含浸液(S1)を50cc採取し、ポリエチレングリコール(分子量400)6gを添加して、担体(B2)100gの吸水量に見合うように純水にて希釈・定容し、常圧にて含浸し、70℃で1時間真空乾燥させた後、120℃で3時間、続いて500℃で3時間熱処理し、触媒3を得た。その触媒組成と物性を第1表に示す。

〔比較例1〕

実施例1で調製した含浸液(S1)を50cc採取し、ポリエチレングリコール(分子量400)6gを添加して、吸水率0.8cc/gのγ-アルミナ担体(A1)100gの吸水量に見合うように純水にて希釈・定容し、常圧にて含浸し、70℃で1時間真空乾燥後、120℃で16時間熱処理し、触媒4を調製した。その触媒組成と物性を第1表に示す。

〔比較例2〕

実施例1において、活性金属を同様にして含浸した後、70℃で1時間真空乾燥後、120℃で3時間、続いて500℃で3時間熱処理し、触媒5を調製した。その触媒組成と物性を第1表に示す。

〔比較例3〕

加温攪拌器に、60℃の純水15リットル入れ、アルミン酸ナトリウム及び水酸化ナトリウムをそれぞれ、 $Al_2O_3$ 濃度8.0質量%、NaOH濃度3.5質量%になるように添加し、60℃に加温し、溶液Aを調製した。別の加温攪拌器に純水15リットル入れ、硫酸チタ

ン水溶液と硫酸アルミニウム水溶液をそれぞれ、 $TiO_2$ 濃度 0.6 質量%、 $Al_2O_3$ 濃度 3.0 質量%になるように添加し、60℃に加温し、溶液Bを調製した。この溶液Bを溶液Aに添加し、pHを7に調整して、チタニア-アルミナの共沈水和物のゲルを得、さらに60℃にて1時間熟成した。その後、フィルターにてゲルに対し70倍量の0.3質量%のアンモニア水で洗浄した。得られた濾過物に固形分が12質量%になるように純水を添加し、さらにアンモニア水でpHを11に調整し、加温攪拌器にて90℃で13時間熟成した。その後、ゲルを再びフィルターで濾過し、濾過物の10倍量の純水で洗浄し、80℃で捏和乾燥させ、押出機で1.58mmの円柱状に成形し、120℃で15時間乾燥させ、500℃で4時間焼成してチタニア-アルミナ担体(B3)を調製した。

次に、実施例1で調製した含浸液(S1)を50cc採取し、ポリエチレングリコール(分子量)6gを添加して、吸水率0.7cc/gのチタニア-アルミナ担体(B3)100gの吸水量に見合うように純水にて希釈・定容し、常圧にて含浸し、70℃で1時間真空乾燥させた後、120℃で16時間熱処理し、触媒6を調製した。その触媒組成と物性を第1表に示す。

#### 軽油留分の水素化処理

固定床流通反応装置の反応管に各触媒1～5を100cc充填した。原料油は水素ガスと共に反応管の下段から導入するアップフロー形式で流通させて反応性を評価した。前処理として第2表に示す性状の原料油[中東系直留軽油(LGO)]にジメチルジスルフィドを加えて硫黄濃度を2.5質量%にしたものを水素ガスと共に290℃、24時間流通させることにより該触媒を予備硫化した。予備硫化後、上記の原料油[中東系直留軽油(LGO)]を水素ガスと共に流通させて

水素化処理を行った。反応温度  $330 \sim 360^{\circ}\text{C}$ 、水素分圧  $5\text{ MPa}$ 、水素／原料油比  $250\text{ Nm}^3/\text{kl}$ 、 $\text{LHSV } 1.5\text{ hr}^{-1}$  の条件で実施した。第3表に  $330 \sim 360^{\circ}\text{C}$  で評価した脱硫速度定数の平均値を用いて、比較例1（触媒4）の脱硫速度定数の平均値を100とした相対脱硫活性を示す。

〔実施例4〕（担持法1）

吸水率  $0.8\text{ cc/g}$  の $\gamma$ -アルミナ担体（A1）90gに、1,3-ブタンジオール（沸点  $204^{\circ}\text{C}$ ）10gを純水で80ccに調製した溶液を含浸し、 $120^{\circ}\text{C}$  で16時間乾燥させ担体（B1）を得た。

この担体（B1）100gに、硫酸チタン30質量％水溶液47.5gと硫酸0.5gをその吸水量に見合うように純水にて希釈・定容した溶液を常圧にて含浸し、 $120^{\circ}\text{C}$  で16時間乾燥した後、 $500^{\circ}\text{C}$  で4時間焼成した。この担体を純水1リットル中で攪拌しながら洗浄した後、 $120^{\circ}\text{C}$  で乾燥させて担体（B2）を得た。

次に、炭酸ニッケル45.6g、三酸化モリブデン97.5g、正リン酸42.2gを純水250ccに加えて、攪拌しながら $80^{\circ}\text{C}$  で溶解させ、室温に冷却後、再び純水を加えて250ccに定容し、含浸液（S1）を調製した。

担体（B2）95gに、含浸液（S1）47.5ccをその吸水量に見合うように純水にて希釈・定容し、常圧にて含浸し、 $250^{\circ}\text{C}$  で3時間焼成し、触媒7を得た。その触媒組成を第4表に示す。

〔実施例5〕（担持法1）

実施例4において、含浸液（S1）にポリエチレングリコール（分子量400）5gを添加したこと以外は同様にして触媒8を得た。その触媒組成を第4表に示す。

〔実施例6〕（担持法1）

実施例 4 において、安定化剤の硫酸を用いなかったこと以外は同様にして触媒 9 を得た。その触媒組成を第 4 表に示す。

〔実施例 7〕（担持法 2）

γ-アルミナ担体（A 1）90 g に、1, 3-ブタンジオール 10 g と硫酸チタン 30 質量%水溶液 47.5 g を純水で 72 cc に調製した溶液を常圧にて含浸し、120℃で 16 時間乾燥させた後、500℃で 4 時間焼成した。この担体を純水 1 リットル中で攪拌しながら洗浄した後、120℃で乾燥させて担体（B 3）を得た。この担体（B 3）に実施例 4 と同様にして活性金属を担持し触媒 10 を得た。その触媒組成を第 4 表に示す。

〔実施例 8〕（担持法 3）

γ-アルミナ担体（A 1）100 g に、上記含浸液（S 1）50 cc とポリエチレングリコール（分子量 400）5 g をその吸水量に見合うように純水にて希釈・定容し、常圧にて含浸し、120℃、3 時間乾燥させ担体（B 4）を得た。この担体（B 4）105 g に、硫酸チタン 30 質量%溶液 42.2 g をその吸水量に見合うように純水にて希釈・定容し、常圧にて含浸し、250℃で 3 時間焼成した。この担体を純水 1 リットル中で攪拌しながら洗浄した後、120℃で乾燥させて触媒 11 を得た。その触媒組成を第 4 表に示す。

〔実施例 9〕（担持法 1）

実施例 4 において、硫酸チタンの代わりに、四塩化チタン 16.5 質量%希塩酸溶液 19.2 g を用いたこと、また硫酸は使用しなかったこと以外は同様にして触媒 12 を得た。その触媒組成を第 4 表に示す。

〔実施例 10〕（担持法 1）

実施例 4 において、硫酸チタンの代わりに、オキシ塩化ジルコニウ

ム 1 2 . 4 g を用いたこと、また硫酸は使用しなかったこと以外は同様にして触媒 7 を得た。その触媒組成を第 4 表に示す。

〔比較例 4〕

上記担体 (B 1) 1 0 0 g に、上記含浸液 (S 1) 4 5 c c をその吸水量に見合うように純水にて希釈・定溶し、常圧にて含浸し、2 5 0 °C で 3 時間焼成し、触媒 1 4 を得た。その触媒組成を第 4 表に示す。

〔比較例 5〕

$\gamma$ -アルミナ (A 1) 9 0 g に、硫酸チタン 3 0 質量% 溶液 4 7 . 5 g と硫酸 0 . 5 g をその吸水率に見合うように純水にて希釈・定容した溶液を常圧にて含浸し、1 2 0 °C で 1 6 時間乾燥させた後、6 0 0 °C で 4 時間焼成し担体 (B 5) を得た。担体 (B 5) 9 5 g に、前記含浸液 (S 1) をその吸水量に見合うように純水にて希釈・定容し、常圧にて含浸し、2 5 0 °C で 3 時間焼成し、触媒 9 を得た。その触媒組成を第 4 表に示す。

軽油留分の水素化処理

固定床流通反応装置の反応管に触媒 7 0 0 c c を充填した。原料油は水素ガスと共に反応管の下段から導入するアップフロー形式で流通させて反応性を評価した。前処理として第 5 表に示す性状の原料油 [中東系直留軽油 (L G O)] を水素ガスと共に 2 5 0 °C、2 4 時間流通させることにより該触媒を予備硫化した。予備硫化後、上記の原料油 [中東系直留軽油 (L G O)] を水素ガスと共に流通させて水素化処理を行った。反応温度 3 3 0 °C、水素分圧 5 M P a、水素/原料油比 2 5 0 N m<sup>3</sup>/k l、L H S V 2 . 0 h r<sup>-1</sup> の条件で実施した。第 6 表に比較例 1 (触媒 1 4) の活性を 1 0 0 として相対活性を示す。なお、脱硫活性及び脱窒素活性については、比較例の反応速度を 1 0 0 とした場合の相対反応速度比で示し、脱アロマ活性については、比較

例 4 の飽和分を 100 とした場合の相対飽和分比で示した。

第 6 表より、本発明の製造法で製造された触媒は脱硫活性、脱窒素活性及び脱アロマ活性が向上していることがわかる。

〔実施例 11〕

(1) 触媒の調製

吸水率 0.8 cc/g の  $\gamma$ -アルミナ担体 (A1) 100 g に、1,3-ブタンジオール (沸点 204℃) 10 g を純水で 80 cc に調製した溶液を含浸し、120℃で16時間乾燥させ担体 (B1) を調製した。一方、イソプロピルアルコール 80 cc に、ジエタノールアミン 13 g (0.12 モル) 添加して均一になるまで攪拌し、続いてテトラ-*n*-イソプロポキシチタンを 35.5 g (0.12 モル) を添加して、室温にて1時間攪拌し溶液 (T1) を調製した。次いで、担体 (B1) 100 g に、その吸水量に見合うように溶液 (T1) 50 cc をイソプロピルアルコールにて、希釈・定容し、常圧で含浸し、70℃、1時間真空にて乾燥後、120℃、3時間乾燥させ、500℃、4時間焼成し担体 (C1) を得た。

次に、炭酸コバルト 49 g、三酸化モリブデン 97 g、りんご酸 90 g を純水 250 cc に加えて、攪拌しながら 80℃で溶解させ、室温に冷却後、純水にて 250 cc に定容し、含浸液 (S1) を調製した。

担体 (C1) 100 g に、含浸液 (S1) 50 cc をその吸水量に見合うように純水にて希釈・定容し、常圧にて含浸し、120℃で、16時間、続いて 500℃で、3時間熱処理し、触媒 16 を調製した。その物性を第 7 表に示す。

〔実施例 12〕

(1) 触媒の調製

実施例 1 1 において、1, 3-ブタンジオールの代わりに、ポリエチレングリコール（分子量 400、分解温度 250℃以上）を使用して担体（C 2）を調製した他は、同様な条件で触媒 1 7 を得た。その物性を第 7 表に示す。

〔実施例 1 3〕

（1）触媒の調製

実施例 1 1 において、活性金属を含浸後、熱処理を 120℃で、16 時間行い、触媒 1 8 を得た。その物性を第 7 表に示す。

〔実施例 1 4〕

実施例 1 1 において、1, 3-ブタンジオールの代わりに、1, 4-ブタンジオール（沸点 235℃）を使用し担体（B 2）を調製した。その担体の吸水量に見合うように、市販の硫酸チタン水溶液（ $\text{TiO}_2$ で 5.26 g 相当量）を希釈し、常圧にて含浸し、70℃で 1 時間真空にて乾燥後、120℃で 3 時間乾燥機にて乾燥させ、500℃で 4 時間焼成した。その後、50℃の水（担体の 30 倍量）を用いて、硫酸根を洗浄除去し、120℃で 16 時間乾燥させ担体（C 3）を調製した。

次に、炭酸ニッケル 50 g、三酸化モリブデン 97 g、正リン酸（純度 80 質量%）25 g を純水 250 cc に加えて、攪拌しながら 80℃で溶解させ、室温に冷却後、純水にて 250 cc に定容し、含浸液（S 2）を調製した。

担体（C 3）100 g に、含浸液（S 2）50 cc をその吸水量に見合うように純水にて希釈・定容し、常圧にて含浸し、120℃で、16 時間、続いて 250℃で、3 時間熱処理し、触媒 1 9 を調製した。その物性を第 7 表に示す。

〔比較例 6〕

### (1) 触媒の調製

実施例 11 において、1, 3-ブタンジオールを使用する前処理を実施せず、担体 (A1) 100 g に、その吸水量に見合うように溶液 (T1) 50 cc をイソプロピルアルコールにて、希釈・定容し、常圧で含浸し、70℃、1 時間真空にて乾燥後、120℃、3 時間乾燥させ、500℃、4 時間焼成し担体 (C4) を得た。次いで、担体 (C4) 100 g に、含浸液 (S1) 50 cc をその吸水量に見合うように純水にて希釈・定容し、常圧にて含浸し、120℃で、16 時間、続いて 500℃で、3 時間熱処理し、触媒 20 を調製した。その物性を第 7 表に示す。

#### [比較例 7]

### (1) 触媒の調製

実施例 11 において、1, 3-ブタンジオールの代わりに、n-アミルアルコール (沸点 137℃) を使用して担体 (C5) を調製した他は、同様な条件で触媒 21 を得た。その物性を第 7 表に示す。

#### [比較例 8]

比較例 6 において、活性金属を含浸後、熱処理を 120℃で、16 時間行い、触媒 22 を得た。その物性を第 7 表に示す。

#### [比較例 9]

実施例 14 において、1, 4-ブタンジオールを使用する前処理を実施せず、担体 (C6) を調製し、さらに同様にして触媒 23 を得た。その物性を第 7 表に示す。

### (2) 触媒の評価等

#### 担体 (C1) ~ (C6) の EPMA 測定

触媒調製の途中で得られた担体 (C1) ~ (C6) を樹脂 (PMM A: ポリメチルメタクリレート) に包埋し、底面に平行に切断して、



図 2 に示すような測定面を出す。通常の E P M A 装置を用いて、加速電圧 1. 5 k V、ビームサイズ 1  $\mu$  m、試料電流 0. 0 5  $\mu$  A で測定して x 値を求めた。結果を第 9 表に示す。

#### 軽油留分の水素化脱硫処理

固定床流通反応装置の反応管に各触媒 1 6 ~ 2 3 を 1 0 0 c c 充填した。原料油は水素ガスと共に反応管の下部から導入するアップフロー形式で流通させて反応性を評価した。前処理として第 8 表に示す性状の原料油 [中東系直留軽油 (L G O)] を水素ガスと共に 2 5 0 °C、水素分圧 5 M P a で 2 4 時間流通させることにより該触媒を予備硫化した。予備硫化後、上記の原料油 [中東系直留軽油 (L G O)] を水素ガスと共に流通させて水素化脱硫処理を行った。反応温度 3 4 0 ~ 3 6 0 °C、水素分圧 5 M P a、水素 / 原料油比 2 5 0 N m<sup>3</sup> / k l、L H S V 2. 0 h r<sup>-1</sup> の条件で実施した。第 9 表に比較例 6 (触媒 2 0) の脱硫速度定数を 1 0 0 として相対活性を示す。

第 9 表より、E P M A 測定により得られる担体 C の x 値が 0. 5 以上である実施例の触媒は脱硫活性が高いことがわかる。

#### [実施例 1 5]

四塩化チタン 5 0 0 g および純水 1 L をそれぞれ氷水の冷却槽にて冷却しておく。この純水を攪拌しておき、そこに冷却しながら徐々に冷却した四塩化チタンを滴下して、無色のチタニアゾル塩酸溶液を得る。このチタニアゾル溶液に、1. 2 倍当量のアンモニア水 (濃度: 1 モル / L) を滴下し、1 時間攪拌し、水酸化チタンのゲルを得る。そのゲルを吸引濾過で分別し、約 1 L の純水に再分散させ濾過洗浄する。この操作を洗液が中性になるまで 4 ~ 5 回繰り返す、塩素根を取り除く。

得られた水酸化チタンゲルを、チタニアとして 1 1 g 重量分採取

する。それに25質量%アンモニア水を50cc添加し、攪拌する。さらに、30%過酸化水素水100ccを徐々に添加し、チタニアゲルを溶解させ、ペルオキシチタン溶液を得る。そこへ、クエン酸第一水和物を29g徐々に添加して、攪拌しつつゆっくりと昇温し50℃にて余剰の過酸化水素水を除去する。さらに、80℃にて溶液を全量が117ccになるまで濃縮し、黄橙色透明なチタンペルオキシクエン酸アンモニウム液(T15)を得る。

吸水率0.8cc/gのγ-アルミナ担体(A15)100gに、T15水溶液60ccをその吸水量に見合うように純水で希釈し、常圧にて含浸し、70℃、1時間真空にて乾燥後、120℃、3時間乾燥機にて乾燥させ、500℃、4時間焼成し担体(B15)を得た。

さらに、炭酸ニッケル37g(NiOとして20g)、三酸化モリブデン83g、正リン酸38g(純度85質量%)に純水250ccを加えて、攪拌しながら80℃で溶解させ、室温にて冷却後、純水にて250ccに定容し、含浸液(S15)を調製した。

含浸液S15を50cc採取し、ポリエチレングリコール(分子量400)6gを添加して、担体(B15)100gの吸水量に見合うように純水にて希釈・定容し、常圧にて含浸し、70℃で1時間真空乾燥後、120℃で3時間乾燥、さらに500℃で3時間焼成して、触媒24を調製した。

その物性を第10表に示す。

#### [実施例16]

含浸液S15担持後の焼成を、250℃で3時間実施した他は実施例15と同様にして、触媒25を調製した。

その物性を第10表に示す。

#### [比較例10]

イソプロピルアルコール 80 c c に、ジエタノールアミン 13 g を添加して均一になるまで攪拌し、続いてチタニウムテトライソプロポキシド (TTIP) 35.5 g を添加し、室温にて 1 時間攪拌し溶液 (T1) を調製した。

吸水率 0.8 c c / g の  $\gamma$ -アルミナ担体 (A15) 100 g に、その吸水量に見合うように溶液 (T16) 50 c c をイソプロピルアルコールにて希釈・定容し、常圧にて含浸し、70℃で 1 時間真空にて乾燥後、120℃で 3 時間乾燥機にて乾燥させ、500℃で 4 時間焼成し担体 (B16) を得た。

実施例 15 と同様の方法で含浸液 (S15) を調製しその 50 c c を採取し、ポリエチレングリコール (分子量 400) 6 g を添加して、チタン添加アルミナ担体 (B16) 100 g の吸水量に見合うように純水にて希釈・定容し、常圧にて含浸し、70℃で 1 時間真空乾燥後、120℃で 3 時間乾燥させ、さらに 500℃で 3 時間焼成して、触媒 26 を調製した。

その物性を第 10 表に示す。

#### 残油の水素化処理

触媒 24 ~ 26 それぞれ 100 c c を高圧固定床流通式反応装置の反応管に充填した。前処理として、該触媒に第 8 表に示す LGO (中東系直馏軽油) に DMDS (ジメチルジスルフィド) を添加し硫黄分を 2.5 w t % に調整し、水素ガスとともに 250℃、水素分圧 13.5 MPa にて 24 時間通油して、触媒を予備硫化した。また、原料油としては、第 11 表に示す中東系常圧残油を用いた。

第 11 表の原料油を下記の条件にて、水素とともに反応管下部から導入するアップフロー形式で流通させて水素化処理を行った。

水素分圧 : 13.5 MPa

液空間速度 (LHSV) :  $0.3 \text{ hr}^{-1}$

水素／油比 :  $850 \text{ Nm}^3 / \text{kL}$

反応温度 :  $370^\circ\text{C}$

結果を、第12表に示す。

[実施例17]

アンモニウムY型ゼオライト ( $\text{Na}_2\text{O}$ 含有1.3wt%、 $\text{SiO}_2 / \text{Al}_2\text{O}_3$ モル比5.0)、750gをロータリーキルン内に投入し、 $700^\circ\text{C}$ 、3時間熱処理を行い、スチーミングゼオライトAを得た。このゼオライトA500gを、脱イオン水6Lに懸濁させ、攪拌下で $75^\circ\text{C}$ に、10wt%の硝酸水溶液2000gを30分かけて添加した。添加終了後、濾過し、得られた固体分を20倍量(質量)の脱イオン水で洗浄し、酸処理Y型ゼオライトBを得た。このY型ゼオライトBの物性を第13表に示す。

一方、純水2Lに、水酸化ナトリウム70gを溶解させ、さらに、アルミン酸ソーダ200gを添加して、均一なアルミナ溶液Vを得た。更に、純水2Lに硝酸アルミニウム1000gを溶解させ、アルミナ溶液Wを得た。純水4Lを $70^\circ\text{C}$ に加温し、攪拌しながら、アルミナ溶液VをpH3.6になるまで添加した。次にアルミナ溶液WをpH9.0になるまで添加して、5分間攪拌しながら熟成させた。この様にpHを3.6から9.0の間で変化させる操作を計6回繰り返した。その後、得られたゲルを濾過、洗浄してアルミナゲルZを得た。

酸処理ゼオライトBを同重量の脱イオン交換水に懸濁させ、アルミナゲルZをゼオライトB／アルミナ固形分(質量)が10／90になるようにニーダーに導入し加熱した後、攪拌しながら押し出し成型可能な濃度に濃縮した後、押し出し成型機で1.6mmサイズの円柱状に成型した。次いで、 $110^\circ\text{C}$ で16時間乾燥した後、 $550^\circ\text{C}$ で3時

間焼成し担体 I を得た。

更に、実施例 15 と同様の方法で、チタンペルオキシクエン酸アンモニウム液 (T 15) を得る。

次に、Y 型ゼオライト含有アルミナ担体 I、100 g に T 15 水溶液 60 c c をその吸水量に見合うように純水で希釈し、常圧にて含浸し、70℃で1時間真空にて乾燥後、120℃で3時間乾燥機にて乾燥させ、500℃で4時間焼成し担体 (C 17) を得た。

更に、三酸化モリブデンと炭酸ニッケルを脱イオン水に懸濁したものを90℃に加熱し、次いでリンゴ酸を加えて溶解させた。この溶解液を担体 C 17 に触媒全体に対して  $\text{MoO}_3$  として 15.1 質量%、 $\text{NiO}$  として 4.0 質量% になるように含浸し、次いで 120℃で3時間乾燥させ、さらに 500℃で3時間焼成し、触媒 27 を得た。

この触媒 27 の物性を第 14 表に示す。

#### [比較例 11]

実施例 17 と同様に実施して、Y 型ゼオライト含有アルミナ担体 I を得た。

一方、イソプロピルアルコール 80 c c に、ジエタノールアミン 13 g を添加して均一になるまで攪拌し、続いてチタニウムテトライソプロポキシド (TTIP) 35.5 g を添加し室温にて、1時間攪拌し溶液 (T 11) を調製した。

次に、Y 型ゼオライト含有アルミナ担体 I、100 g に、その吸水量に見合うように溶液 (T 11) 50 c c をイソプロピルアルコールにて希釈・定容し、常圧にて含浸し、70℃で1時間真空にて乾燥後、120℃で3時間乾燥機にて乾燥し、500℃で4時間焼成し担体 (B 11) を得た。

さらに、実施例 17 と同様に実施して、担体 B 11 にニッケルとモ

リブデンを担持させ、触媒 28 を得た。

この触媒 28 の物性を第 14 表に示す。

#### 重質軽油の水素化分解

触媒 27 および 28 それぞれ 100 cc を高圧固定床反応器に充填した。その後、前処理として、該触媒に第 8 表に示す LGO（中東系直流軽油）に DMD S（ジメチルジスルフィド）を添加し硫黄分を 2.5 wt % に調整し、水素ガスとともに 250℃、水素分圧 11.0 MPa にて 24 時間通油して、触媒を予備硫化した。また、原料油としては、第 15 表に示す重質軽油を用いた。

この原料油を下記の条件にて、水素とともに反応管下部から導入するアップフロー形式で流通させて水素化処理を行った。

水素分圧：11.0 MPa

液空間速度（LHSV）：1.0 hr<sup>-1</sup>

水素／油比：1000 Nm<sup>3</sup>／kL

反応温度：385℃

結果を、第 16 表に示す。

第 1 表 - 1

| 触媒                              |                                 | 触媒 1    | 触媒 2    | 触媒 3    |
|---------------------------------|---------------------------------|---------|---------|---------|
| 組成<br>質量 %                      | N i O                           | 5 . 0   | 5 . 1   | 5 . 1   |
|                                 | M o O <sub>3</sub>              | 2 8 . 2 | 2 8 . 3 | 2 8 . 3 |
|                                 | P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>   | 2 . 5   | 2 . 6   | 2 . 6   |
|                                 | T i O <sub>2</sub>              | 3 . 2   | 3 . 3   | 3 . 3   |
|                                 | A l <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 6 1 . 1 | 6 0 . 7 | 6 0 . 7 |
| 平均細孔直径 (PD)<br>Å                |                                 | 8 5     | 8 5     | 8 5     |
| 比表面積 (SA)<br>m <sup>2</sup> / g |                                 | 2 5 0   | 2 4 8   | 2 4 5   |
| 全細孔容積<br>c c / g                |                                 | 0 . 5 3 | 0 . 5 2 | 0 . 5 2 |

第 1 表 - 2

| 触媒                              |                                | 触媒 4 | 触媒 5 | 触媒 6 |
|---------------------------------|--------------------------------|------|------|------|
| 組成<br>質量 %                      | NiO                            | 5.1  | 5.1  | 5.1  |
|                                 | MoO <sub>3</sub>               | 28.2 | 28.3 | 28.3 |
|                                 | P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>  | 2.5  | 2.4  | 2.4  |
|                                 | TiO <sub>2</sub>               | 0    | 3.2  | 3.2  |
|                                 | Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 64.2 | 61.0 | 61.0 |
| 平均細孔直径 (PD)<br>Å                |                                | 84   | 85   | 91   |
| 比表面積 (SA)<br>m <sup>2</sup> / g |                                | 255  | 248  | 198  |
| 全細孔容積<br>cc / g                 |                                | 0.54 | 0.52 | 0.45 |



第 2 表

|                   |             |
|-------------------|-------------|
| 比重<br>(15 / 4 °C) | 0 . 8 5 4 4 |
| 硫黄分質量%            | 1 . 3       |
| 窒素分 p p m         | 9 5         |
| 芳香族分容量%           |             |
| 1 環               | 1 5 . 1     |
| 2 環以上             | 1 2 . 4     |
| 蒸留性状°C            |             |
| 初留点               | 2 0 0       |
| 9 0 %             | 3 6 5       |
| 終点                | 3 9 0       |

第 3 表

|       | 触媒   | 相对脱硫活性 |
|-------|------|--------|
| 实施例 1 | 触媒 1 | 1 5 0  |
| 实施例 2 | 触媒 2 | 1 5 1  |
| 实施例 3 | 触媒 3 | 1 2 8  |
| 比较例 1 | 触媒 4 | 1 0 0  |
| 比较例 2 | 触媒 5 | 1 1 0  |
| 比较例 3 | 触媒 6 | 1 0 5  |

第 4 表

|           |       | 担持<br>法 | NiO | MoO <sub>3</sub> | P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> | TiO <sub>2</sub> , ZrO <sub>2</sub> | Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> |
|-----------|-------|---------|-----|------------------|-------------------------------|-------------------------------------|--------------------------------|
| 実施例<br>4  | 触媒 7  | 1       | 4.5 | 15.6             | 4.0                           | 5.1                                 | 70.8                           |
| 実施例<br>5  | 触媒 8  | 1       | 4.5 | 15.5             | 4.0                           | 5.0                                 | 71.0                           |
| 実施例<br>6  | 触媒 9  | 1       | 4.5 | 15.4             | 4.1                           | 4.8                                 | 71.2                           |
| 実施例<br>7  | 触媒 10 | 2       | 4.4 | 15.5             | 4.0                           | 5.0                                 | 71.1                           |
| 実施例<br>8  | 触媒 11 | 3       | 4.4 | 15.4             | 4.0                           | 5.1                                 | 71.1                           |
| 実施例<br>9  | 触媒 12 | 1       | 4.4 | 15.6             | 3.9                           | 4.9                                 | 71.2                           |
| 実施例<br>10 | 触媒 13 | 1       | 4.5 | 15.5             | 4.1                           | 5.0                                 | 70.9                           |
| 比較例<br>4  | 触媒 14 | —       | 4.4 | 15.6             | 4.1                           | 0                                   | 75.9                           |
| 比較例<br>5  | 触媒 15 | —       | 4.5 | 15.5             | 4.1                           | 5.0                                 | 70.9                           |

第 5 表

|              |             |
|--------------|-------------|
| 比重 (15 / 4℃) | 0 . 8 4 9 0 |
| 硫黄分質量%       | 1 . 0 3     |
| 窒素分 p p m    | 8 8         |
| 芳香族分容量%      |             |
| 1 環          | 1 4 . 4     |
| 2 , 3 環      | 1 1 . 3     |
| 蒸留性状℃        |             |
| 初留点          | 1 1 8       |
| 9 0 %        | 3 7 0       |
| 終点           | 4 1 3       |

第 6 表

|           | 脱硫活性<br>(%) | 脱窒素活性<br>(%) | 脱アロマ活性<br>(%) |
|-----------|-------------|--------------|---------------|
| 実施例<br>4  | 1 7 4       | 1 4 4        | 1 0 6         |
| 実施例<br>5  | 1 8 4       | 1 5 1        | 1 1 0         |
| 実施例<br>6  | 1 6 6       | 1 4 4        | 1 0 6         |
| 実施例<br>7  | 1 4 7       | 1 8 6        | 1 1 3         |
| 実施例<br>8  | 1 4 5       | 1 5 3        | 1 2 4         |
| 実施例<br>9  | 1 7 9       | 1 4 2        | 1 0 8         |
| 実施例<br>10 | 1 7 8       | 1 5 3        | 1 1 1         |
| 比較例<br>4  | 1 0 0       | 1 0 0        | 1 0 0         |
| 比較例<br>5  | 1 2 8       | 1 1 5        | 1 0 3         |

第 7 表 - 1

| 触媒                              |                                 | 触媒 1 6  | 触媒 1 7  | 触媒 1 8  | 触媒 1 9  |
|---------------------------------|---------------------------------|---------|---------|---------|---------|
| 組成<br>質量%                       | C o O                           | 4 . 5   | 4 . 4   | 4 . 5   | —       |
|                                 | N i O                           | —       | —       | —       | 4 . 3   |
|                                 | M o O <sub>3</sub>              | 1 5 . 5 | 1 5 . 6 | 1 5 . 5 | 1 4 . 6 |
|                                 | P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>   | —       | —       | —       | 2 . 4   |
|                                 | T i O <sub>2</sub>              | 4 . 0   | 4 . 1   | 4 . 0   | 3 . 8   |
|                                 | A l <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 7 6 . 0 | 7 5 . 9 | 7 6 . 0 | 7 4 . 9 |
| 平均細孔直径 (PD)<br>Å                |                                 | 8 5     | 8 5     | 8 5     | 8 6     |
| 比表面積 (SA)<br>m <sup>2</sup> / g |                                 | 2 5 0   | 2 4 5   | 2 5 0   | 2 4 7   |
| 全細孔容積<br>c c / g                |                                 | 0 . 5 3 | 0 . 5 2 | 0 . 5 3 | 0 . 5 3 |

第 7 表 - 2

| 触媒                              |                                 | 触媒 2 0  | 触媒 2 1  | 触媒 2 2  | 触媒 2 3  |
|---------------------------------|---------------------------------|---------|---------|---------|---------|
| 組成<br>質量%                       | C o O                           | 4 . 6   | 4 . 4   | 4 . 6   | —       |
|                                 | N i O                           | —       | —       | —       | 4 . 3   |
|                                 | M o O <sub>3</sub>              | 1 5 . 4 | 1 5 . 6 | 1 5 . 4 | 1 4 . 6 |
|                                 | P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>   | —       | —       | —       | 2 . 4   |
|                                 | T i O <sub>2</sub>              | 0 . 9   | 3 . 8   | 0 . 9   | 3 . 8   |
|                                 | A l <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 7 9 . 1 | 7 6 . 2 | 7 9 . 1 | 7 4 . 9 |
| 平均細孔直径 (PD)<br>Å                |                                 | 8 5     | 8 4     | 8 5     | 8 5     |
| 比表面積 (SA)<br>m <sup>2</sup> / g |                                 | 2 5 5   | 2 5 3   | 2 5 5   | 2 5 0   |
| 全細孔容積<br>c c / g                |                                 | 0 . 5 4 | 0 . 5 3 | 0 . 5 4 | 0 . 5 3 |

第 8 表

|                 |             |
|-----------------|-------------|
| 比重<br>(15 / 4℃) | 0 . 8 4 9 0 |
| 硫黄分質量%          | 1 . 0 3     |
| 窒素分 p p m       | 8 8         |
| 芳香族分容量%         |             |
| 1 環             | 1 4 . 4     |
| 2 , 3 環         | 1 1 . 3     |
| 蒸留性状℃           |             |
| 初留点             | 1 1 8       |
| 9 0 %           | 3 7 0       |
| 終点              | 4 1 3       |



第 9 表

|            | 担体 C の<br>x 値 | 触媒     | 相対水素化脱硫活性 |
|------------|---------------|--------|-----------|
| 実施例<br>1 1 | 0 . 6 4       | 触媒 1 6 | 1 3 0     |
| 実施例<br>1 2 | 0 . 5 6       | 触媒 1 7 | 1 2 0     |
| 実施例<br>1 3 | 0 . 6 4       | 触媒 1 8 | 1 3 5     |
| 実施例<br>1 4 | 0 . 8 5       | 触媒 1 9 | 1 3 8     |
| 比較例<br>6   | 0 . 0 0       | 触媒 2 0 | 1 0 0     |
| 比較例<br>7   | 0 . 4 0       | 触媒 2 1 | 1 0 5     |
| 比較例<br>8   | 0 . 0 0       | 触媒 2 2 | 1 0 5     |
| 比較例<br>9   | 0 . 2 0       | 触媒 2 3 | 1 0 8     |

第 10 表

|  | 触媒 24 | 触媒 25 | 触媒 26 |
|--|-------|-------|-------|
| NiO / wt%                              | 3.2   | 3.1   | 3.2   |
| MoO <sub>3</sub> / wt%                 | 13.2  | 13.2  | 13.3  |
| P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> / wt%    | 3.8   | 3.9   | 4.0   |
| TiO <sub>2</sub> / wt%                 | 4.0   | 3.9   | 0.9   |
| Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> / wt%   | 75.8  | 75.9  | 78.6  |
| 平均細孔径 / Å                              | 126   | 125   | 124   |
| 表面積 / m <sup>2</sup> · g <sup>-1</sup> | 184   | 183   | 190   |
| 細孔容積 / cc · g <sup>-1</sup>            | 0.58  | 0.57  | 0.59  |
| X 値                                    | 0.64  | 0.64  | 0.0   |

第 11 表 原料油の性状

|           |         |
|-----------|---------|
| 比重        | 0.9621  |
| 動粘度 (50℃) | 290cst  |
| 硫黄        | 3.48wt% |
| 窒素        | 1840ppm |
| 残炭分       | 9.33wt% |
| アスファルテン分  | 2.98%   |
| V         | 37.6ppm |
| Ni        | 10.8ppm |

第 1 2 表

|              | 触媒 2 4 | 触媒 2 5 | 触媒 2 6 |
|--------------|--------|--------|--------|
| 硫黄分<br>wt%   | 0. 2 2 | 0. 2 0 | 0. 2 7 |
| 窒素分<br>p p m | 6 2 0  | 6 0 0  | 8 0 0  |

第 1 3 表

|  | Y 型ゼオライト B |
|--|------------|
| 格子定数 Å   | 2 4. 3 9   |
| SiO <sub>2</sub> /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> モル比 | 8. 7       |
| 比表面積   | 7 5 2      |

第 1 4 表

|  | 触媒 2 7 | 触媒 2 8 |
|--|--------|--------|
| N i O / wt%                            | 4. 0   | 4. 1   |
| M o O <sub>3</sub> / wt%               | 1 5. 1 | 1 5. 1 |
| T i O <sub>2</sub> / wt%               | 4. 0   | 0. 9   |
| 平均細孔径 / Å                              | 1 0 3  | 1 0 4  |
| 表面積 / m <sup>2</sup> · g <sup>-1</sup> | 2 6 7  | 2 7 5  |
| 細孔容積 / c c . g <sup>-1</sup>           | 0. 5 7 | 0. 5 8 |
| X 値                                    | 6. 4   | 0. 0   |

第 1 5 表

|                 | 重質軽油  |
|-----------------|-------|
| 比重              | 0.906 |
| 硫黄分 w t %       | 2.63  |
| 窒素分 p p m       | 590   |
| 残留炭素分 w t %     | 0.06  |
| 粘度 (@ 50℃) cst  | 16    |
| 360℃以上の留分 w t % | 82    |

第 1 6 表

|                           | 触媒 2 7 | 触媒 2 8 |
|---------------------------|--------|--------|
| 反 応 温 度<br>(℃)            | 385    | 385    |
| 360℃以上の<br>留分分解率<br>(重量%) | 36     | 35     |
| 中間留分得率                    | 36     | 34     |

中間留分：120～360℃の留分

産業上の利用可能性

本発明の水素化処理触媒は、従来の触媒よりも脱硫活性、脱窒素活性及び脱アロマ活性が一層改良されており、炭化水素油、特に軽油の水素化処理に有効に利用される。本発明の金属化合物担持処理耐火性無機酸化物担体は該金属が担体の内部まで均一に存在していて、E P M Aで測定したx値は0.5以上であり、それに活性金属を担持した水素化処理触媒は脱硫活性が高い。

## 請 求 の 範 囲

1. 水溶性の周期律表第4族金属化合物を含む溶液を耐火性無機酸化物に含浸し担持した担体に、周期律表第6族金属化合物及び第8～10族金属化合物をそれぞれ少なくとも一種含む水溶液を含浸し担持した後、300℃以下で熱処理してなる炭化水素油の水素化処理触媒。
2. 周期律表第4族金属化合物がチタン化合物である請求項1記載の炭化水素油の水素化処理触媒。
3. チタン化合物がチタンペルオキシヒドロキシカルボン酸塩である請求項2記載の炭化水素油の水素化処理触媒。
4. チタンペルオキシヒドロキシカルボン酸塩を含む水溶液を耐火性無機酸化物に含浸し担持した担体に、周期律表第6族金属化合物及び第8～10族金属化合物をそれぞれ少なくとも一種含む水溶液を含浸し担持してなる炭化水素油の水素化処理触媒。
5. 耐火性無機酸化物がアルミナである請求項1～4のいずれかに記載の炭化水素油の水素化処理触媒。
6. チタンの担持量が、酸化物基準で耐火性無機酸化物担体に対して1～15質量%である請求項2～5のいずれかに記載の炭化水素油の水素化処理触媒。
7. 周期律表第6族金属がモリブデンであり、周期律第8～10族金属がニッケルである請求項1～6のいずれかに記載の炭化水素油の水素化処理触媒。
8. 周期律表第6族金属化合物及び第8～10族金属化合物とともにリン化合物を担持するものである請求項1～7のいずれかに記載の炭化水素油の水素化処理触媒。
9. 請求項1～8のいずれかに記載の炭化水素油の水素化処理触媒を使用することを特徴とする炭化水素油の水素化処理方法。

10. 沸点又は分解温度が150℃以上の水溶性有機化合物を予め耐火性無機酸化物担体に担持し、次いで周期律表第4族金属化合物を担持し、さらに周期律表第6族金属化合物及び第8～10族金属化合物をそれぞれ少なくとも一種担持することを特徴とする水素化処理触媒の製造方法。

11. 水素化処理が水素化脱硫処理である請求項10記載の水素化処理触媒の製造方法。

12. 沸点又は分解温度が150℃以上の水溶性有機化合物とともに周期律表第4族金属化合物を耐火性無機酸化物担体に担持し、次いで周期律表第6族金属化合物及び第8～10族金属化合物をそれぞれ少なくとも一種担持することを特徴とする水素化処理触媒の製造方法。

13. 水素化処理が水素化脱窒素処理である請求項12記載の水素化処理触媒の製造方法。

14. 沸点又は分解温度が150℃以上の水溶性有機化合物とともに周期律表第6族金属化合物及び第8～10族金属化合物をそれぞれ少なくとも一種耐火性無機酸化物担体に担持し、次いで周期律表第4族金属化合物を担持することを特徴とする水素化処理触媒の製造方法。

15. 水素化処理が水素化脱アロマ処理である請求項14記載の水素化処理触媒の製造方法。

16. 周期律表第6族金属化合物及び第8～10族金属化合物とともにリン化合物を担持するものである請求項10～15のいずれかに記載の水素化処理触媒の製造方法。

17. 周期律第4族金属がチタン又はジルコニウムである請求項10～16のいずれかに記載の水素化処理触媒の製造方法。

18. 周期律第6族金属がモリブデン又はタングステンであり、周期律表第8～10族金属がコバルト又はニッケルである請求項10～1

7のいずれかに記載の水素化処理触媒の製造方法。

19. 耐火性無機酸化物担体がアルミナである請求項10～18のいずれかに記載の水素化処理触媒の製造方法。

20. 沸点又は分解温度が150℃以上である水溶性有機化合物が、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、ポリエチレングリコール及びブタンジオールから選ばれる少なくとも一種である請求項10～19のいずれかに記載の水素化処理触媒の製造方法。

21. 請求項10～20のいずれかに記載の製造方法で製造された水素化処理触媒。

22. 請求項21記載の水素化処理触媒を使用することを特徴とする炭化水素油の水素化処理方法。

23. 金属化合物を用いて該金属を担持した耐火性無機酸化物担体であって、該金属が担体の内部まで均一に存在してなる金属化合物担持処理耐火性無機酸化物担体。

24. 金属化合物を用いて該金属を担持した耐火性無機酸化物担体であって、担体の断面をエレクトロン・プローブ・マイクロ・アナリシス（EPMA）を用いて一方向に該金属原子について線分析測定をして得られる断面幅方向距離（ $t$ ：一方の担体表面からの距離）とX線強度（ $I$ ）の関係を示す図において、上記 $I(t)$ についての $t$ が一方の担体表面から他方の担体表面の間における積分値 $F$ と、上記X線強度を示す曲線の極小かつ最小値における該曲線の接線のX線強度 $I_m(t)$ についての上記の間における積分値（ $F_m$ ）との比 $x(F_m/F)$ が0.5以上である金属化合物担持処理耐火性無機酸化物担体。

25. 耐火性無機酸化物担体が $\gamma$ -アルミナである請求項23又は24に記載の金属化合物担持処理耐火性無機酸化物担体。

26. 金属化合物が金属アルコキシドである請求項23～25のい



れかに記載の金属化合物担持処理耐火性無機酸化物担体。

27. 金属が周期律表第4族金属である請求項23～26のいずれかに記載の金属化合物担持処理耐火性無機酸化物担体。

28. 周期律表第4族金属がチタンである請求項27記載の金属化合物担持処理耐火性無機酸化物担体。

29. 耐火性無機酸化物担体に、沸点又は分解温度が150℃以上の水溶性有機化合物を含有する水溶液を含浸して乾燥させ、その後金属化合物の溶液を含浸することを特徴とする請求項23～28のいずれかに記載の金属化合物処理耐火性無機酸化物担体の製造方法。

30. 耐火性無機酸化物担体に、沸点又は分解温度が150℃以上の水溶性有機化合物を含有する水溶液を含浸して乾燥させ、その後金属化合物としての金属アルコキシドのアルコール溶液を含浸することを特徴とする請求項26～28のいずれかに記載の金属化合物担持処理耐火性無機酸化物担体の製造方法。

31. 請求項23～28のいずれかに記載の金属化合物担持処理耐火性無機酸化物担体に、周期律表第6族の金属の少なくとも一種及び周期律表第8～10族の金属から選ばれる少なくとも一種を担持してなる水素化処理触媒。

32. 請求項23～28のいずれかに記載の金属化合物担持処理耐火性無機酸化物担体に、周期律表第6族の金属の少なくとも一種及び周期律表第8～10族の金属から選ばれる少なくとも一種を担持した後、300℃以下の温度で熱処理してなる水素化処理触媒。

33. 請求項31又は32に記載の水素化処理触媒を用いた炭化水素油の水素化脱硫方法。



図 1

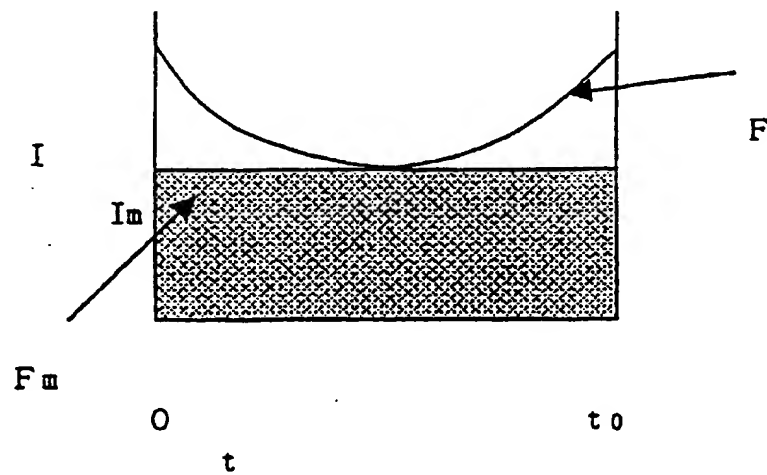
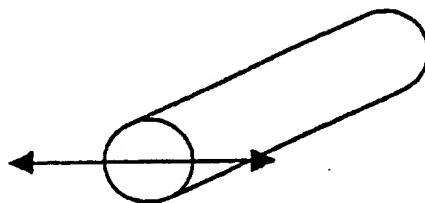


図 2





# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP00/07276

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl.<sup>7</sup> B01J23/89, 37/02

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl.<sup>7</sup> B01J21/00-37/36

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

|                           |           |                            |           |
|---------------------------|-----------|----------------------------|-----------|
| Jitsuyo Shinan Koho       | 1926-1996 | Toroku Jitsuyo Shinan Koho | 1994-2000 |
| Kokai Jitsuyo Shinan Koho | 1971-2000 | Jitsuyo Shinan Toroku Koho | 1996-2000 |

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

WPI/L

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

| Category* | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages  | Relevant to claim No.              |
|-----------|---|------------------------------------|
| X<br>A    | WO, 199399, A2 (Shell International Research Maatschappij B.V.)<br>12 November, 1986 (12.11.86),<br>Claims<br>& CA, 1261814, A & DE, 3673548, A<br>& JP, 61-254253, A | 21-28, 31, 33<br>1-22, 29, 30      |
| X<br>A    | EP, 339640, A1 (The Haashiyoo Chem. Co.),<br>18 January, 1990 (18.01.90),<br>Claims<br>& JP, 2-14818, A   | 21-28, 31, 33<br>1-22, 29, 30      |
| X<br>A    | JP, 8-243407, A (JAPAN ENERGY CORPORATION),<br>24 September, 1996 (24.09.96),<br>Claims (Family: none)  | 23-25, 29<br>1-22, 26-28,<br>30-33 |
| A         | EP, 239056, A2 (Phillips Petroleum Company),<br>29 September, 1987 (29.09.87)<br>& US, 4687757, A & JP, 62-221446, A  | 1-33                               |
| A         | JP, 6-106061, A (Chiyoda, Chem. Eng. & Constr. Co., Ltd.),<br>19 April, 1994 (19.04.94) (Family: none)  | 1-33                               |

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C. ☐ See patent family annex.

|   |  |
|---|--|
| * Special categories of cited documents:  | "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention  |
| "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance  | "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone   |
| "E" earlier document but published on or after the international filing date  | "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art |
| "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) | "&" document member of the same patent family  |
| "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means  |  |
| "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed  |  |

Date of the actual completion of the international search  
29 January, 2001 (29.01.01)

Date of mailing of the international search report  
13 February, 2001 (13.02.01)

Name and mailing address of the ISA/  
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP00/07276

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

| Category* | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages           | Relevant to claim No. |
|-----------|--|-----------------------|
| P, A      | JP, 11-319567, A (Idemitsu Kosan Co., Ltd.),<br>24 November, 1999 (24.11.99) (Family: none)  | 1-33                  |
| A         | US, 4018714, A (Filtrol Corporation),<br>01 September, 1978 (01.09.78)<br>& JP, 53-100185, A | 1-33                  |

## A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl.<sup>7</sup> B01J23/89, 37/02

## B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl.<sup>7</sup> B01J21/00-37/36

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報 1926-1996年

日本国公開実用新案公報 1971-2001年

日本国登録実用新案公報 1994-2001年

日本国実用新案登録公報 1996-2001年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

WPI/L

## C. 関連すると認められる文献

| 引用文献の<br>カテゴリー* | 引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示   | 関連する<br>請求の範囲の番号                   |
|-----------------|---|------------------------------------|
| X<br>A          | WO, 199399, A2 (シエル・インターナショナル・リサーチ・マ<br>ーチャッピー・ベー・ウイ) 12.11月.1986 (12.11.86) 【特許請求<br>の範囲】 & CA, 1261814, A & DE, 3673548, A & JP, 61-254253, A | 21-28, 31, 33<br>1-20, 29, 30      |
| X<br>A          | EP, 339640, A1 (ザ・ハーショー・ケミカル・カンパニー) 18.1月.<br>1990 (18.01.90) 【特許請求の範囲】 & JP, 2-14818, A  | 21-28, 31, 33<br>1-20, 29, 30      |
| X<br>A          | JP, 8-243407, A (株式会社ジャパンエナジー) 24.9月.1996 (24.0<br>9.96) 【特許請求の範囲】 (ファミリーなし)  | 23-25, 29<br>1-22, 26-28,<br>30-33 |

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

## \* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの

「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの

「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)

「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献

「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&amp;」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

29.01.01

国際調査報告の発送日

13.02.01

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)

郵便番号 100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

繁田 えい子

4G

9342

電話番号 03-3581-1101 内線 3416

| C (続き) . 関連すると認められる文献 |  |                  |
|-----------------------|--|------------------|
| 引用文献の<br>カテゴリー*       | 引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示  | 関連する<br>請求の範囲の番号 |
| A                     | EP, 239056, A2 (フィリップス ピトロリアム カンパニー) 29. 9月. 1987 (29. 09. 87) & US, 4687757, A & JP, 62-221446, A | 1-33             |
| A                     | JP, 6-106061, A (千代田化工建設株式会社) 19. 4月. 1994 (19. 04. 94) (ファミリーなし)                                  | 1-33             |
| P, A                  | JP, 11-319567, A (出光興産株式会社) 24. 11月. 1999 (24. 11. 99) (ファミリーなし)                                   | 1-33             |
| A                     | US, 4018714, A (フィルトロル・コーポレイション) 1. 9月. 1978 (0 1. 09. 78) & JP, 53-100185, A                      | 1-33             |